

**Beiträge
zur Strukturverfeinerung
mit
Röntgen-Pulverdaten**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

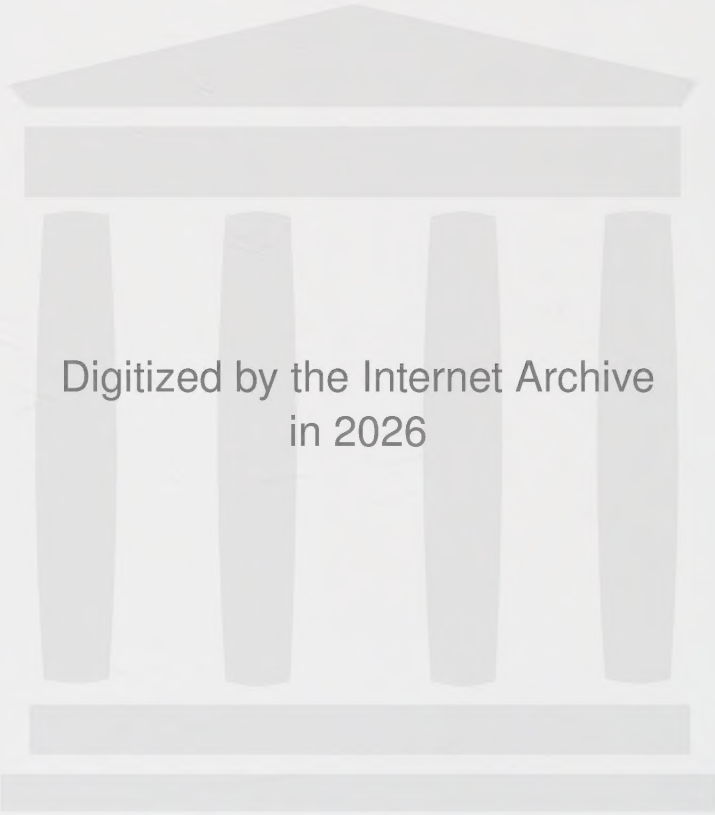
von

ALFRED HEPP
von Siblingen (SH)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. W. M. Meier

Verlag Sauerländer
Aarau 1981

1982



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507223_0009

**Beiträge
zur Strukturverfeinerung
mit
Röntgen-Pulverdaten**

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

von

ALFRED HEPP
von Siblingen (SH)

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. W. M. Meier

Verlag Sauerländer
Aarau 1981



Copyright © 1981 by Alfred Hepp und Verlag Sauerländer Aarau

ISBN 3-7941-2333-6

Alle Rechte vorbehalten. Die Vervielfältigung, Aufnahme, Speicherung und Wiedergabe durch irgendwelche Datenträger (EDV, Mikrofilm usw.) auch einzelner Teile, Texte oder Bilder gestattet das Urheberrecht nur, wenn sie mit dem Verlag vereinbart wurden.

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Kristallographie und Petrographie der Eidgenössischen Technischen Hochschule durchgeführt.

Herrn Prof.Dr.W.M.Meier möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichen Dank aussprechen für die Themenstellung und wertvolle Unterstützung als auch für die gewährte Freiheit bei der Gestaltung der Arbeit.

Mein spezieller Dank geht im weiteren an Dr.Ch.Bärlocher, durch welchen ich mit dem interessanten Gebiet der Pulverdiffraktometrie vertraut gemacht wurde. Ihm danke ich auch für die sorgfältige Durchsicht des Manuskripts. Dann möchte ich Frau B.Lüthi herzlich für die sehr schön ausgeführte Reinschrift desselben danken. Frau Dr.R.Gramlich, Dr.R.v. Ballmoos, Dr.M.Groner, S.Cartlidge, Frau Dr.L.B.McCusker, Frau E.Keller und H.Lüscher gilt mein Dank für anregende Diskussionen oder deren Mithilfe an dieser Arbeit durch Erprobung der verschiedenen Programme. Allen möchte ich aber ganz besonders für die nette Kameradschaft danken, die ich durch sie erfahren konnte.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung	7
2.	Gewinnung einer Linienprofilfunktion zur Analyse des Pulverdiffraktogramms bei monochromatischer Röntgenstrahlung	10
2.1.	Einführung	10
2.2.	Das Standardlinienprofil Φ	12
2.2.1.	Definitionen	12
2.2.2.	Berechnung von Φ	14
2.3.	Das Verfahren zur Berechnung von $y(2\theta)$	16
2.3.1.	Der Start der Prozedur	18
2.3.2.	Die Deformation von Typ 1	19
2.3.3.	Die Deformationen von Typ 2 und 3	22
2.4.	Praktische Anwendung des Algorithmus	24
2.4.1.	Programm PEAK	24
2.4.2.	Beispiele	24
2.5.	Die Funktionen $H(2\theta)$ und $A(2\theta)$	29
2.6.	Diskussion	30
3.	Einbeziehen geometrischer Information in den Verfeinerungsprozess	34
3.1.	Allgemeine Formulierung der geometrischen Information	35
3.2.	Verwenden geometrischer Daten zur Berechnung der Startkoordinaten der Gerüstatome	36
3.3.	Geometrische Daten als Ergänzung der röntgenographischen	37
3.4.	Geometrische Information formulierbar durch Ungleichungen und Gleichungen	38
3.4.1.	Allgemeines	38
3.4.2.	Die Straf-Funktion $s_p(x)$	39
3.4.2.1.	Die Korrekturglieder ω_i	40
3.4.2.2.	Die Gewichte w_i	43
3.4.3.	Projektion des Shiftvektors	47
3.5.	Diskussion	48

4.	Die Strukturverfeinerung	50
4.1.	Allgemeines	50
4.1.1.	Das Verfahren nach Gauss-Newton	52
4.1.2.	Das Prinzip der Variablen-Metrik-Methoden	53
4.2.	Der Algorithmus von Davidson	54
4.3.	Ergänzungen zu diesem Algorithmus	58
4.3.1.	Die Startmatrix $J^{(0)}$	58
4.3.2.	Projektion und Reduktion des Shiftvektors $s^{(k)}$	59
4.4.	Diskussion	62
5.	Das Programmsystem zur Strukturverfeinerung nach der Profile-Fitting-Methode	65
5.1.	Aufbau des Systems	67
5.2.	Beispiele	69
5.2.1.	Testbeispiel: Verfeinerung eines simulierten Profils	69
5.2.2.	Anwendung von geometrischer Information in einem praktischen Fall	73
6.	Anhang	76
6.1.	Bestimmung des Parameters a in $t(2\theta)$	76
6.2.	Verzeichnis der verwendeten Symbole	82
7.	Zusammenfassung, Summary	87
8.	Literaturverzeichnis	91

1. EINLEITUNG UND PROBLEMSTELLUNG

Bei vielen Festkörper-Verbindungen ist es nicht möglich, genügend grosse Kristalle für Einkristalluntersuchungen zu erhalten. Die Gründe sind verschiedenartig, z.B. zu starke Keimbildung, Verzwillingung oder Zerstörung während einer Phasenumwandlung. Man ist bei der Strukturbestimmung in diesen Fällen somit auf Pulverdaten angewiesen. Die heute interessierenden Strukturen weisen aber meist neben einer grossen Anzahl Atomen pro Elementarzelle eine tiefe Symmetrie auf, so dass zu ihrer Beschreibung verhältnismässig viele Parameter notwendig sind. Da sich die Linien in Pulverdiagrammen von Strukturen mit grossen Gitterkonstanten stark überlappen, wird die Zahl der Beobachtungen, d.h. auswertbaren Einzellinien beschränkt und übersteigt die Anzahl der zu bestimmenden Parameter nur geringfügig. Mit den herkömmlichen Methoden ist es darum vielfach nicht möglich, auch komplexere Strukturen mit Pulverdaten zu lösen.

Es war daher das Ziel dieser Arbeit, nach Möglichkeiten zu suchen, die Pulvermethode so zu verbessern, dass damit Strukturen mit 100 Parametern und mehr verfeinert werden können. Praktisch sollten diese Möglichkeiten dann in einem Programmsystem verwirklicht werden.

Dem Umstand der überlappenden Linien im Diffraktogramm kann wohl am besten begegnet werden, wenn man die von RIETVELD (1967) für Neutronendaten eingeführte Methode der Profilverfeinerung verwendet. Die Hauptschwierigkeit in der Anwendung dieser Methode auf Röntgenpulverdaten bestand darin, eine geeignete Funktion zur Beschreibung der Linienform zu finden.

Ausser der Information im Diffraktogramm existiert oft noch eine weitere Art von Information über die zu bestimmende Struktur, welche die erstgenannte in wirkungsvoller Weise ergänzen kann: eine Information topologisch-geometrischer Art. Gerüstsilikate beispielsweise bestehen aus TO_4 -Tetraedern ($T = \text{Si}, \text{Al}, \dots$), die über die Sauerstoffatome miteinander

verbunden sind. Für die Abstände und Winkel, welche die Tetraeder und ihre Verknüpfung festlegen, sind aus vielen Strukturbestimmungen Erfahrungswerte bekannt, die sich innerhalb enger Schranken bewegen. Uebersteigt die Anzahl dieser Erfahrungswerte die der positionellen Parameter, können sie zur Berechnung eines Modells dienen, das die Startkoordinaten der Gerüstatome für ihre Strukturverfeinerung liefert (MEIER & VILLIGER, 1969; BAERLOCHER, HEPP & MEIER, 1977). Hier wird nun gezeigt, wie diese Erfahrungswerte nach dem Prinzip von WASER (1963) als zusätzliche Beobachtungen und deren Schranken in Form von Restriktionen in die röntgenographische Strukturverfeinerung einbezogen werden. Diese Massnahme erlaubt es, die Röntgendaten zu ergänzen als auch den Verfeinerungsprozess zu stabilisieren.

Erfahrungsgemäss beobachtet man bei der Verfeinerung von Pulverdaten neben den zu erwarteten hohen Korrelationen oft auch solche zwischen Parametern, bei welchen dies aus dem funktionalen Zusammenhang nicht direkt ersichtlich ist. In enger Beziehung dazu steht das Problem der flachen und schlecht definierten Minima. Es war daher wünschenswert, einen Minimalisierungsalgorithmus zu finden, der gegenüber hohen Korrelationen weniger empfindlich ist als die gebräuchliche Gauss-Newton-Methode. Diese Eigenschaft hat zum Beispiel ein Algorithmus, der eine immer positiv definite Matrix liefert, welche gegen die Inverse der Matrix der zweiten Ableitungen an der Stelle des Minimums strebt.

Zusammenfassend waren also zum Aufbau des erwähnten Programmsystems folgende Hauptprobleme zu bearbeiten:

- Entwickeln einer Methode, die aus den Intensitätswerten einer isolierten Linie eine Linienprofilfunktion $\Phi(\Delta 2\theta_{ik}, 2\theta_k)$ liefert, mittels der die berechnete Intensität y_i^c in der Kleinste-Quadrate-Summe

$$(1.1) \quad s_I(x) = \frac{1}{2} \sum_i w_i (y_i^o - y_i^c(x))^2$$

an jeder Stelle $2\theta_i$ im Diffraktogramm in die Einzelbeiträge der überlappenden Linien k zerlegt wird:

$$(1.2) \quad y_i^c = \sum_k I_k \Phi(\Delta 2\theta_{ik}, 2\theta_k)$$

- Die Information, gegeben durch die Erwartungswerte $\bar{c}_i$ und Schranken c_{i1}, c_{i2} bestimmter geometrischer Größen in der Struktur, in den Verfeinerungsprozess einbeziehen, durch einen weiteren Kleinste-Quadrate-Summanden

$$(1.3) \quad s_G(x) = \frac{1}{2} \sum_i w_i (\bar{c}_i - c_i(x))^2$$

und einen "Penalty-Term"

$$(1.4) \quad s_P(x) = \frac{1}{2} \sum_i w_i \delta^2(x; c_{i1}, c_{i2})$$

kombiniert mit einem Shift-Projektionsverfahren.

- Ausarbeiten und Anpassen eines Variablen-Metrik-Algorithmus an die spezifischen Probleme der Profilverfeinerung zur Minimalisierung der Funktion

$$(1.5) \quad f(x) = s_I(x) + c \cdot s_G(x) + s_P(x).$$

2. GEWINNUNG EINER LINIENPROFILFUNKTION ZUR ANALYSE DES PULVERDIFFRAKTOGRAMMS BEI MONOCHROMATISCHER ROENTGEN- STRAHLUNG

2.1. Einführung

In der konventionellen Strukturverfeinerung mit Pulverdaten (siehe z.B. BAERLOCHER & BARRER, 1974; THOENI, 1973) wird von integrierten Intensitäten I_k ausgegangen, die wie folgt definiert sind:

$$(2.1) \quad I_k = \frac{1}{c} m_k |F_k|^2 L_k s$$

Die Methode der Profilverfeinerung, die ursprünglich von RIETVELD (1967) für Neutronen-Pulverdaten eingeführt wurde, (eine Uebersicht darüber geben CHEETHAM & TAYLOR, 1977), findet nun aber auch immer mehr Anwendung auf dem Gebiet der Röntgen-Pulverdiffraktometrie (MALMROS & THOMAS, 1977, YOUNG, 1980). In dieser wird die Kleinste-Quadrate-Summe

$$(2.2) \quad s_I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M w_i (y_i^o - y_i^c)^2$$

der Zählraten an jeder Stelle $2\theta_i$ minimalisiert. y_i^c schreibt sich als Summe über die berechneten Einzelbeiträge all jener Linien k mit Maximum bei $2\theta_k$, die an der Stelle $2\theta_i$ praktisch wirksam überlappen:

$$(2.3) \quad y_i^c = \sum_k I_k \phi(\Delta 2\theta_{ik}, 2\theta_k) \quad (\Delta 2\theta_{ik} = 2\theta_i - 2\theta_k)$$

Wir setzen dabei voraus, dass die notwendigen Untergrundkorrekturen von y_i^o ausgeführt sind, und dass die Verschiebung der Linien von ihrer theoretischen Position (bedingt durch Messgeometrie und eventuell fehlerhaften Detektornullpunkt) berücksichtigt worden ist. Ferner wird statistische Verteilung der Kristallite in der Probe ange-

Die Funktion $\phi(\Delta 2\theta_{ik}, 2\theta_k)$, für welche gelten muss:

$$(2.4) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta 2\theta_k, 2\theta_k) d(\Delta 2\theta_k) = 1 \quad (\Delta 2\theta_k = 2\theta - 2\theta_k)$$

oder

$$(2.5) \quad \sum_{j=j_a}^{j_b} \phi(\Delta 2\theta_{jk}, 2\theta_k) s \approx 1 \quad (s = \Delta 2\theta_{j+1,k} - \Delta 2\theta_{jk})$$

gibt die Intensitätsverteilung der Linie k an. Setzen wir monochromatische K_{α_1} -Strahlung voraus, so zeigt ϕ den Verlauf einer leicht asymmetrischen Glockenkurve. Im Falle der Neutronenbeugung kann diese gut durch eine Gaussverteilung, multipliziert mit einem Asymmetriefaktor, beschrieben werden (RIETVELD, 1969). Für Röntgendaten ist es viel schwieriger, eine entsprechende ebenso einfache Formel mit wenigen Parametern zu finden (YOUNG, 1980). Es sind verschiedene Funktionen vorgeschlagen worden, z.B. modifizierte Lorentzfunktionen (THOENI, 1972; MALMROS & THOMAS, 1977) oder drei überlappende Lorentzfunktionen (HUANG & PARRISH, 1975). Das beobachtete Linienprofil wird durch Faltung des natürlichen Profils mit den instrumentellen Abweichungen erhalten (KLUG & ALEXANDER, 1974). Eine gute Approximation erhält man durch Faltung einer Gaussfunktion mit einer Lorentzfunktion. Dies führt zu einer Voight-Funktion (SUORTI, AHTEE & UNONIUS, 1979; LANGFORD, 1978). Auch experimentell bestimmte Funktionen werden verwendet. MORTIER und COSTENOBLE (1973) erhalten eine solche durch Fourierzerlegung einer isolierten Linie, BAERLOCHER und HEPP (1980) durch Ausgleichen mittels einer Kurve, die einem rationalen Ausdruck in zwei Polynomen mit geradzahligem Exponenten genügt.

Die Abhängigkeit der Funktion $\phi(\Delta 2\theta_{ik}, 2\theta_k)$ vom Ort des Maximums $2\theta_k$ wird üblicherweise durch zwei Größen beschrieben, die Halbwertsbreite H_k und das Mass der Asymmetrie A_k .

Für diese finden Formeln der Art

$$(2.6) \quad H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W$$

(CAGLIOTI, PAOLETTI & RICCI, 1958) und

$$(2.7) \quad A_k = P \cot \theta_k$$

(RIETVELD, 1969) Verwendung. Ueblicherweise werden die Parameter U, V, W und P in der Strukturverfeinerung als sogenannte Profilparameter verfeinert.

Im folgenden soll nun ein Verfahren beschrieben werden, nach welchem aus einer nichtüberlappenden Linie eine normierte experimentelle Intensitätsverteilung in Tabellenform berechnet wird. (Eine zusammenfassende Darstellung findet sich in HEPP & BAERLOCHER (1982).) Diese Verteilungsfunktion ist zweifach stetig differenzierbar und zeigt den für ein Linienprofil charakteristischen Verlauf in Funktion und Ableitungen. Sie basiert aber nicht auf einem expliziten analytischen Ausdruck und ist damit viel anpassungsfähiger. Ebenfalls experimentell bestimmt und in Tabellenform festgehalten werden Kurven, die den Verlauf von H_k und A_k insofern angeben, dass bei der Verfeinerung nur noch lineare Korrekturen notwendig sind. Die Tabellen für die Intensitätsverteilung sowie für H_k und A_k gelangen dann in der nachfolgenden Profilverfeinerung zur Anwendung.

2.2. Das Standardlinienprofil ϕ

2.2.1. Definitionen

Für die Funktion $\phi(\Delta 2\theta_k, 2\theta_k)$ wurde der mathematische Ansatz

$$(2.8) \quad \phi(\Delta 2\theta_k, 2\theta_k) = \frac{1}{H_k} \phi_s(r) [1 - A_k \phi_a(r)] .$$

mit

$$r = \frac{\Delta 2\theta_k}{H_k} , \quad H_k = H(2\theta_k) , \quad A = A(2\theta_k)$$

gewählt. (Auch die von RIETVELD (1969) angegebene Profilkurve hat im wesentlichen diese Gestalt.) Abweichend vom üblichen Gebrauch bezeichnet hier H_k die halbe Breite auf halber Höhe. Für den symmetrischen Teil ϕ_s und den asymmetrischen Teil ϕ_a von ϕ soll gelten:

$$(2.9) \quad \phi_s(-r) = \phi_s(r) , \quad \phi_s(1) = \frac{1}{2} \phi_s(0) ,$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi_s(r) dr = 1 ,$$

ferner:

$$(2.10) \quad \phi_a(-r) = -\phi_a(r) , \quad \phi_a(1) = 1$$

Da H_k und A_k im Bereich, wo ϕ wesentlich von Null verschieden ist, als konstant angenommen werden dürfen, gilt für beliebige $H_k (\neq 0)$ und A_k :

$$(2.11) \quad \int_{-\infty}^{\infty} \phi(\Delta 2\theta_k, 2\theta_k) d(\Delta 2\theta_k) = 1$$

Um ϕ in der Strukturverfeinerung anwenden zu können, müssen im praktischen Wirkungsbereich der Linie, $0 \leq r \leq r_e$, neben $H(2\theta_k)$ und $A(2\theta_k)$ auch $\phi_s(r)$, $\phi_a(r)$ und die ersten Ableitungen $\phi_s'(r)$, $\phi_a'(r)$ gegeben sein. Für die Anwendungen im Computer genügt es, wenn diese Werte in für lineare Interpolation geeigneten Tabellen gespeichert sind.

2.2.2. Berechnung von Φ

Zur Berechnung von Φ werden die Zählraten $y^\circ(2\theta_i)$ einer ausgesuchten isolierten Linie nach einem im Abschnitt 2.3 zu besprechenden Ausgleichsverfahren durch eine Kurve mit den Werten $y(2\theta)$ ausgeglichen. $y(2\theta)$ wird dabei in numerischer Form erzeugt, doch soll der fehlende Index von 2θ darauf hinweisen, dass $y(2\theta)$ durch Spline-Interpolation an jeder gewünschten Stelle ausgewertet werden kann.

$y(2\theta)$ habe an der Stelle $2\theta_{\max}$ das Maximum. Es sei $\Delta 2\theta = 2\theta - 2\theta_{\max}$, also $y(2\theta) = y(2\theta_{\max} + \Delta 2\theta)$. Wenn wir setzen:

$$(2.12) \quad I = \int_{-\infty}^{\infty} y(2\theta_{\max} + \Delta 2\theta) d(\Delta 2\theta)$$

kann im Sinne von (2.3) geschrieben werden:

$$(2.13) \quad y(2\theta_{\max} + \Delta 2\theta) = I \Phi(\Delta 2\theta, 2\theta_{\max})$$

Wir führen die Funktionen $y_s(\Delta 2\theta)$ und $y_a(\Delta 2\theta)$ ein:

$$(2.14) \quad y_s(\Delta 2\theta) = \frac{1}{2} [y(2\theta_{\max} + \Delta 2\theta) + y(2\theta_{\max} - \Delta 2\theta)],$$

$$(2.15) \quad y_a(\Delta 2\theta) = \frac{y_s(\Delta 2\theta) - y(2\theta_{\max} + \Delta 2\theta)}{y_s(\Delta 2\theta)}$$

Dann erhält man die Darstellung:

$$(2.16) \quad y(2\theta_{\max} + \Delta 2\theta) = y_s(\Delta 2\theta) [1 - y_a(\Delta 2\theta)]$$

Die theoretische Formel (2.15) hat den praktischen Nachteil, dass sich bei kleinen Werten von $y(2\theta)$ Schwankungen unverhältnismässig stark auf $y_a(\Delta 2\theta)$ auswirken.

Es wird daher der Ausdruck

$$(2.17) \quad y_a(\Delta 2\theta) = \frac{y_s(\Delta 2\theta) - y(2\theta_{\max} + \Delta 2\theta)}{y_s(\Delta 2\theta) + \epsilon y(2\theta_{\max})}$$

verwendet, in dem der Summand $\epsilon y(2\theta_{\max})$ im Nenner bewirkt, dass $y_a(\Delta 2\theta)$ mit $y(2\theta)$ gegen Null geht. (ϵ wurde hier gleich 10^{-4} gewählt.)

Für $y_s(\Delta 2\theta)$ bzw. $y_a(\Delta 2\theta)$ gilt:

$$(2.18) \quad y_s(-\Delta 2\theta) = y_s(\Delta 2\theta), \quad \int_{-\infty}^{\infty} y_s(\Delta 2\theta) d(\Delta 2\theta) = I,$$

$$(2.19) \quad y_a(-\Delta 2\theta) = -y_a(\Delta 2\theta).$$

H bezeichne die positive Lösung der Gleichung in $\Delta 2\theta$

$$(2.20) \quad y_s(\Delta 2\theta) = \frac{1}{2} y(0)$$

und A sei definiert durch

$$(2.21) \quad A = y_a(H)$$

Aus (2.13) und (2.16) folgt

$$(2.22) \quad \Phi(\Delta 2\theta, 2\theta_{\max}) = \frac{1}{I} y_s(\Delta 2\theta) [1 - y_a(\Delta 2\theta)].$$

Wir setzen $\Delta 2\theta = rH$. Ein Vergleich von (2.8) und (2.22) ergibt schliesslich

$$(2.23) \quad \phi_s(r) = \frac{H}{I} y_s(\Delta 2\theta)$$

und

$$(2.24) \quad \phi_a(r) = \frac{1}{A} y_a(\Delta 2\theta)$$

Die halbe Halbwertsbreite H wird auf iterativem Wege aus (2.20) bestimmt und I durch numerische Integration von $y_s(\Delta 2\theta)$ berechnet. Die Bestimmung von A nach (2.21) und schliesslich die Berechnung von $\phi_s(r)$ und $\phi_a(r)$ nach (2.23) und (2.24) erfolgt mit der im nächsten Abschnitt zitierten Spline-Interpolationsroutine, die auch die Ableitungen $\phi_s'(r)$ und $\phi_a'(r)$ liefert. Die Tabelle der Funktionswerte und Ableitungen des so erhaltenen Standardprofils wird in einer Form berechnet, die die geforderte lineare Interpolation erlaubt.

2.3. Das Verfahren zur Berechnung von $y(2\theta)$

Ein gemeinsames Merkmal aller mit K_{α_1} -Strahlung gemessenen Linienprofile ist die mehr oder weniger asymmetrische "Glockenform" (Fig. 2.1). Ein derartiges Profil kann idealisiert werden durch eine glatte Kurve mit einem ausgeprägten Maximum inmitten zweier Wendepunkte. Links bzw. rechts dieser Wendepunkte verläuft die Kurve asymptotisch gegen Null. Unser Ziel ist es, die beobachteten Daten $y^o(2\theta_i)$

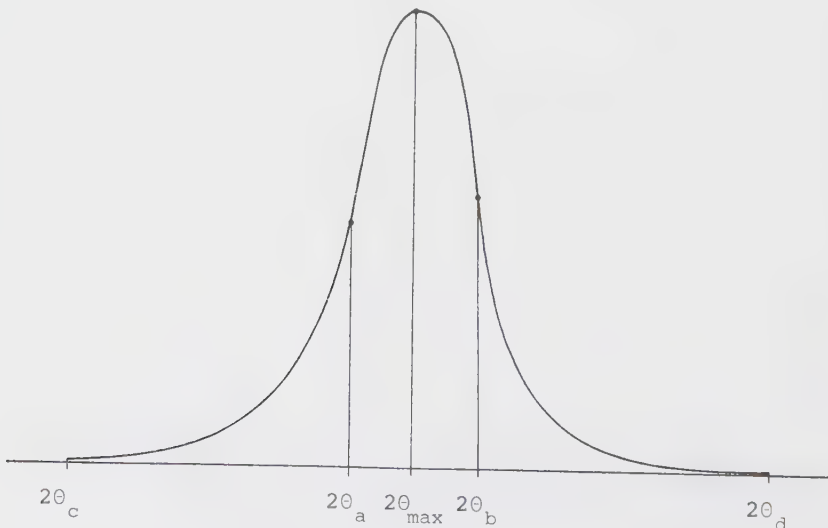


Fig. 2.1 Typisches Linienprofil

durch eine Kurve $y(2\theta)$ dieser Form auszugleichen. Damit die Kurve möglichst anpassungsfähig bleibt, soll sie keinem vorgeschriebenen analytischen Ausdruck gehorchen müssen.

Neben den aus Fig. 2.1 ersichtlichen Bedingungen

$$(2.25) \quad 2\theta_c < 2\theta_a < 2\theta_{\max} < 2\theta_b < 2\theta_d$$

sollen an diese Grössen keine weiteren Forderungen gestellt werden. Wegen der verlangten Glockenkurvenform ergeben sich für $y(2\theta)$ mindestens die folgenden Eigenschaften:

$$(2.26) \quad \begin{aligned} &y(2\theta) > 0 \text{ und zweifach stetig differenzierbar} \\ &\text{im Intervall } 2\theta_c \leq 2\theta \leq 2\theta_d, \\ &y'(2\theta) > 0 \quad (2\theta_c \leq 2\theta < 2\theta_{\max}) \\ &y'(2\theta) = 0 \quad (2\theta = 2\theta_{\max}) \\ &y'(2\theta) < 0 \quad (2\theta_{\max} < 2\theta \leq 2\theta_d), \\ &y''(2\theta) > 0 \quad (2\theta_c \leq 2\theta < 2\theta_a \quad \text{und} \\ &\quad \quad \quad 2\theta_b < 2\theta \leq 2\theta_d), \\ &y''(2\theta) = 0 \quad (2\theta = 2\theta_a \quad \text{und} \quad 2\theta = 2\theta_b) \\ &y''(2\theta) < 0 \quad (2\theta_a < 2\theta < 2\theta_{\max} \quad \text{und} \\ &\quad \quad \quad 2\theta_{\max} < 2\theta < 2\theta_b) \\ &y''(2\theta) \leq 0 \quad (2\theta = 2\theta_{\max}) \end{aligned}$$

Der Algorithmus, der $y(2\theta)$ erzeugt, soll von einer Startkurve $y_1(2\theta)$ ausgehen, deren Funktionswerte, Ableitungen und Extremstellen Bedingungen der verlangten Art erfüllen. Durch eine Folge von Deformationen $y_k(2\theta) \rightarrow y_{k+1}(2\theta)$ entstehe dann $y(2\theta)$. Diese Deformationen können die Kurve in allen genannten Werten verändern, aber sie soll in diesen sich ändernden Werten immer Bedingungen der Form (2.25) und (2.26) genügen.

Das Ausgleichen der Daten $y^0(2\theta_i)$ geschieht in mehreren Zyklen. In einem Zyklus folgen sich 3 Typen von Deformationen. In der Deformation vom Typ 1 wird, vom Kurvenmaximum gegen die beiden Enden des Intervalls gehend, an aufeinanderfolgenden Punkten die Krümmung der Kurve verändert.

Eine anschliessende "Deformation" vom Typ 2 besteht darin, die Kurve durch Verschieben längs der 2θ -Achse an die Daten anzupassen. Die dritte Art der Angleichung an die Daten geschieht durch Skalieren der y -Werte mit einem festen Faktor.

An verschiedenen Stellen im Rechenablauf müssen numerisch vorgegebene Funktionswerte interpoliert und auch Ableitungen der zugrunde liegenden Funktion berechnet werden. Dies geschieht hier mit einer auf die vorliegenden Bedürfnisse zugeschnittenen Spline-Interpolationsroutine, welche rationale Splines verwendet (Subroutine RASPL1; SPAETH, 1978).

2.3.1. Der Start der Prozedur

Im vorliegenden Verfahren wird der Verlauf der Ausgleichskurve an einer bestimmten Stelle in hohem Mass durch die Datenpunkte in der unmittelbaren Umgebung dieser Stelle bestimmt. Die Situation ist vergleichbar mit derjenigen, in der man die Kurve durch eine Formel mit vielen Parametern beschreibt, oder derjenigen beim sonst üblichen Ausgleich mit Splines. Hier kommen nun noch die globalen Bedingungen (2.25) und (2.26) dazu. Da unser Verfahren eine sehr flexible Kurve liefert, ist es wünschenswert, in den Gebieten starker Krümmung viele Beobachtungspunkte zur Verfügung zu haben. Die vorgegebenen Schritte der Datenpunkte $y^0(2\theta_i)$ werden daher weiter unterteilt und an diesen Stellen mittels Spline-Interpolation künstliche "Beobachtungswerte" berechnet. Diese Werte können im statistischen Sinne als ebenbürtig zu wirklichen Beobachtungen angesehen werden. Im Programm werden die Anzahl Beobachtungen auf diese Weise verdreifacht, aber dann, abhängig von der Krümmung in einem Kurvenabschnitt nur so viele Punkte wie notwendig in der Rechnung berücksichtigt. Unter $y^0(2\theta_i)$ sollen der Einfachheit halber im weiteren sowohl echte als auch erzeugte Daten verstanden werden, die sich in verschieden grossen Schritten folgen können. Die Werte der Ausgleichskurve

jedoch, werden überall mit der kleinsten vorkommenden Schrittweite berechnet und gespeichert.

Wir starten mit einer Kurve der Gleichung

$$(2.27) \quad y_1(2\theta) = \frac{y_{\max}^0}{1 + \left| \frac{2\theta - 2\theta_{\max}^0}{c_\ell} \right|} d_\ell \quad \begin{array}{l} (2\theta \geq 2\theta_{\max}^0 : \ell = 1, \\ 2\theta < 2\theta_{\max}^0 : \ell = 2) \end{array}$$

$2\theta_{\max}^0$ und $y_{\max}^0$ sind die durch Spline-Interpolation bestimmten Koordinaten des Scheitelpunktes der gemessenen Kurve $y^0(2\theta_i)$. Die rechte und die linke Hälfte der Kurve sind verschieden, doch werden c_ℓ und d_ℓ derart bestimmt, dass $y_1(2\theta)$ und $y^0(2\theta_i)$ am Scheitel in ihrer Krümmung übereinstimmen und $y_1(2\theta)$ mit Sicherheit beidseitig etwas schneller abfällt als die Werte $y^0(2\theta_i)$. Dank der ersten Forderung erfüllt $y_1(2\theta)$ Bedingungen der Art (2.25) und (2.26) für alle 2θ -Werte. Die Wahl der Startkurve ist nicht kritisch, sie könnte auch leicht durch eine andere Formel beschrieben werden.

2.3.2. Die Deformation vom Typ 1

Die hier zu besprechende Verformung der Kurve wird für aufeinanderfolgende 2θ -Werte

$$2\theta_{\max} + \delta = 2\theta^{(1)} < 2\theta^{(2)} < \dots < 2\theta^{(k)} < \dots < 2\theta_d$$

ausgeführt, wobei δ gleich der kleinsten vorkommenden Schrittweite $2\theta_{i+1} - 2\theta_i$ der $y^0(2\theta_i)$ ist. Die Dichte der Werte $2\theta^{(k)}$, welche nicht mit den $2\theta_i$ -Werten zusammenfallen müssen, ist so gewählt, dass sie von einem Minimalwert aus linear mit $|y''(2\theta^{(k)})|$ bis zu einem Maximalwert ansteigt. Analog wird für absteigende 2θ -Werte

$$2\theta_{\max} - \delta = 2\theta^{(1)} > \dots > 2\theta^{(k)} > \dots > 2\theta_c$$

verfahren.

Anhand von Fig. 2.2 und Fig. 2.3 soll beschrieben werden, wie die Kurve an einer Stelle $2\theta^{(k)} > 2\theta_{\max}$ deformiert wird.

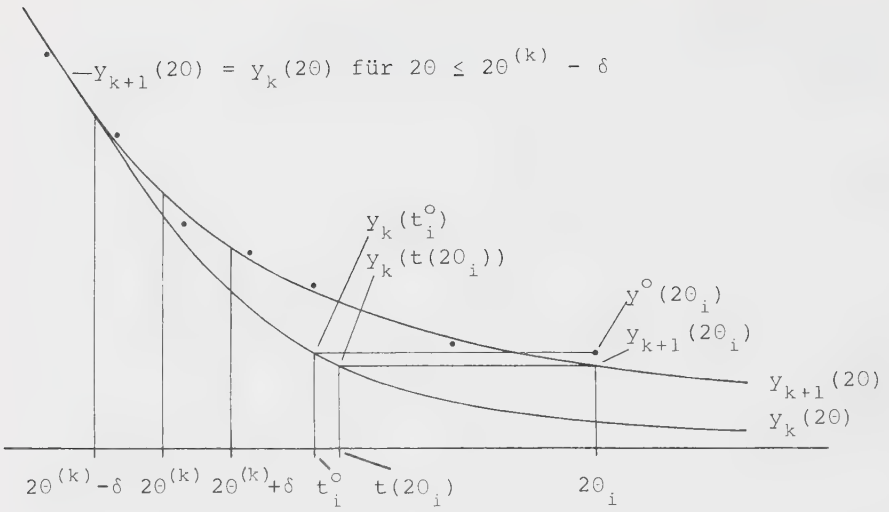


Fig. 2.2 Ersetzen der Kurve $y_k(2\theta)$ durch $y_{k+1}(2\theta)$

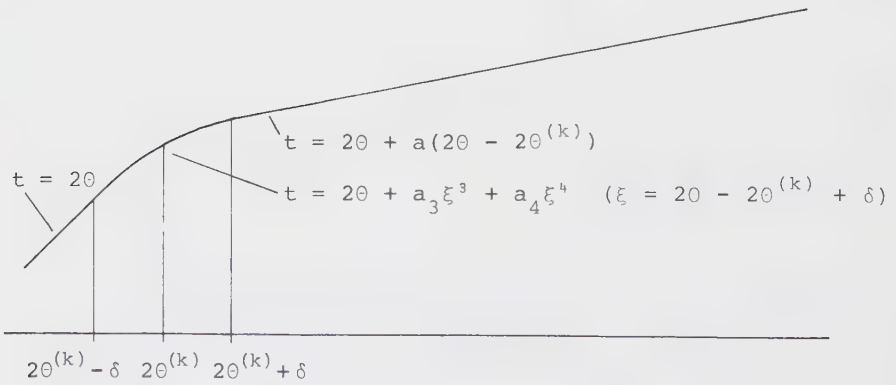


Fig. 2.3 Verlauf der Funktion $t(2\theta)$

$y_k(2\theta)$ sei die Kurve vor der Verformung, $y_{k+1}(2\theta)$ jene nachher. Anschaulich ausgedrückt, wird $y_{k+1}(2\theta)$ erhalten, indem man die 2θ -Achse für $2\theta \geq 2\theta^{(k)} - \delta$ dehnt oder zusammendrückt.

Der Wert der neuen Kurve $y_{k+1}(2\theta)$ an einer bestimmten Stelle 2θ ist gleich dem der alten Kurve $y_k(2\theta)$ an einer anderen Stelle, die wir mit $t(2\theta)$ bezeichnen wollen:

$$(2.28) \quad y_{k+1}(2\theta) = y_k(t(2\theta))$$

Die Funktion $t(2\theta)$, die angibt, auf welchem Punkt der alten Kurve man sich bei der Berechnung der neuen zu beziehen hat, wurde von der folgenden Gestalt gewählt:

$$(2.29) \quad t(2\theta) = \begin{cases} 2\theta & (2\theta < 2\theta^{(k)} - \delta) \\ 2\theta + a_3\xi^3 + a_4\xi^4 & (2\theta^{(k)} - \delta \leq 2\theta \leq 2\theta^{(k)} + \delta) \\ 2\theta + a(2\theta - 2\theta^{(k)}) & (2\theta > 2\theta^{(k)} + \delta) \end{cases}$$

$$\xi = 2\theta - 2\theta^{(k)} + \delta, \quad a_3 = \frac{a}{4\delta^2}, \quad a_4 = -\frac{a}{16\delta^3}$$

Das Bild von $t(2\theta)$ setzt sich somit zusammen aus einem Geradenstück der Steigung 1 und einem zweiten der Steigung $1+a$, welche durch einen gekrümmten Kurventeil verbunden werden (Fig. 2.3). Der eingesetzte Kurventeil hat zur Folge, dass $t(2\theta)$ überall zweifach stetig differenzierbar ist.

$t(2\theta)$ hängt ab vom Parameter a . Dieser wird so bestimmt, dass $y_{k+1}(2\theta)$ die Daten $y^0(2\theta_i)$ ausgleicht und gleichzeitig noch Bedingungen von der Form (2.25) und (2.26) genügt (siehe Anhang 6.1). Mittels $t(2\theta)$ können dann im Bereich $2\theta^{(k)} - \delta < 2\theta \leq 2\theta_d$, wo die neue Kurve von der alten abweichen soll, nach (2.28) die Werte von $y_{k+1}(2\theta)$ berechnet und an der Stelle der Werte von $y_k(2\theta)$ gespeichert werden. Die Berechnung geschieht durch Spline-Interpolation.

Die Deformationen an absteigenden Stellen

$$2\theta_{\max} - \delta = 2\theta^{(1)} > \dots > 2\theta^{(k)} > \dots > 2\theta_c$$

werden analog zu den besprochenen behandelt. Anstelle von (2.29) tritt hier die Funktion:

$$(2.30) \quad t(2\theta) = \begin{cases} 2\theta & (2\theta > 2\theta^{(k)} + \delta) \\ 2\theta + a_3 \xi^3 + a_4 \xi^4 & (2\theta^{(k)} - \delta \leq 2\theta \leq 2\theta^{(k)} + \delta) \\ 2\theta + a(2\theta - 2\theta^{(k)}) & (2\theta < 2\theta^{(k)} - \delta) \end{cases}$$

$$\xi = 2\theta - 2\theta^{(k)} - \delta, \quad a_3 = \frac{a}{4\delta^2}, \quad a_4 = \frac{a}{16\delta^3}$$

2.3.3. Die Deformationen vom Typ 2 und 3

Nach der Deformation vom Typ 1 muss nun noch zur besseren Anpassung an die Daten $y^o(2\theta_i)$ eine mögliche Parallelverschiebung längs der 2θ -Achse und eine Skalierung der y -Werte mit einem konstanten Faktor zugelassen werden. Es wird hier also nacheinander eine Veränderung der Kurve nach

$$(2.31) \quad y_{k+1}(2\theta) = y_k(2\theta + \vartheta)$$

und eine nach

$$(2.32) \quad y_{k+2}(2\theta) = \alpha y_{k+1}(2\theta)$$

bewirkt. Mittels Spline-Interpolation der Punkte in der Umgebung von $2\theta_{\max}$ bestimmt man ϑ und α so, dass das Maximum von $y_{k+2}(2\theta)$ zur Deckung mit dem Maximum der gemessenen Daten kommt.

Im letzten Zyklus wird anders verfahren und ϑ aus

$$(2.33) \quad \frac{d}{d\vartheta} \sum_{i=i_1}^{i_2} w_i [t_i^o - (2\theta_i + \vartheta)]^2 = 0,$$

d.h. mittels

$$(2.34) \quad \mathcal{V} = \frac{\sum_{i=i_1}^{i_2} w_i (t_i^0 - 2\theta_i)}{\sum_{i=i_1}^{i_2} w_i}$$

erhalten. In der Summe von i_1 bis i_2 treten nur $2\theta_i$ -Werte auf, für welche die $y^0(2\theta_i)$ positiv sind und streng monoton ansteigen, bzw. abfallen. Die "beobachteten" 2θ -Werte t_i^0 (Fig. 2.2) ergeben sich durch lineare Interpolation von $y_k(2\theta)$ (analog zu (6.1)).

Für α soll dann gelten

$$(2.35) \quad \frac{d}{d\alpha} \sum_{i=i_1}^{i_2} w_i [y^0(2\theta_i) - \alpha y_{k+1}(2\theta_i)]^2 = 0,$$

was auf

$$(2.36) \quad \alpha = \frac{\sum_{i=i_1}^{i_2} w_i y^0(2\theta_i) y_{k+1}(2\theta_i)}{\sum_{i=i_1}^{i_2} w_i [y_{k+1}(2\theta_i)]^2}$$

führt. i_1 bis i_2 umfasst hier alle Indizes i , für welche Werte $y^0(2\theta_i)$ gegeben sind. Sowohl für die Berechnung von $\mathcal{V}$ als auch von α werden Gewichte w_i nach der Formel (6.5) im Anhang verwendet.

Im Fall (2.31) erhält man die Werte $y_{k+1}(2\theta)$ durch Auswerten von $y_k(2\theta + \mathcal{V})$ mittels Splines. Tritt $2\theta + \mathcal{V} < 2\theta_c$ oder $2\theta + \mathcal{V} > 2\theta_d$ ein, muss, wie im Anhang beschrieben, extrapoliert werden.

Man sieht leicht ein, dass durch die Deformationen von Typ 2 und 3 die Bedingungen (2.25) und (2.26) erhalten bleiben.

2.4. Praktische Anwendung des Algorithmus

2.4.1. Programm PEAK

Der besprochene Algorithmus wurde in einem in FORTRAN IV geschriebenen Programm PEAK verwirklicht, das in Fig. 2.4 in einem vereinfachten Flussdiagramm dargestellt ist. Das Programm ist sehr leicht zu handhaben, denn in den meisten Anwendungen werden als Input nur die Messdaten und Bereichsgrenzen der ausgewählten Linie benötigt. Alle weiteren Entscheide, beispielsweise die Wahl eines zweckmässigen Bereichs für das zu berechnende Profil, werden aufgrund eingebauter Werte gefällt. Das von PEAK produzierte Standardprofil kann praktisch in allen Profilverfeinerungsprogrammen angewendet werden. An die Stelle der sonst üblichen Berechnung von Funktionswert und Ableitung einer analytisch gegebenen Funktion tritt dann die lineare Interpolation der tabellierten Werte. Programm PEAK setzt als Input ein mit monochromatischer Strahlung gemessenes Profil voraus. Wird nicht monochromatisierte K_{α} -Strahlung verwendet, so muss von der ausgewählten Linie zuerst numerisch die K_{α_2} -Komponente abgezogen werden (z.B. nach dem Verfahren von DELHEZ & MITTEMEIJER, 1975).

2.4.2. Beispiele

Die folgenden Figuren stellen mit dem Programm PEAK ausgeglichene Pulverlinien dar. Die Daten wurden mit einem Stepscan der Schrittweite 0.01° (0.02° in Fig. 2.8) auf dem automatischen PAD1-Diffraktometer (BAERLOCHER & MOECK, 1975) mit Cu-K_{α_1} -Strahlung gemessen. Die gemessenen Datenpunkte sind dabei in allen Figuren als Kreise gezeichnet, wobei zur besseren Uebersicht in den unteren Regionen jeweils jeder zweite Punkt ausgelassen ist. In der darunter liegenden Kurve sind die Abweichungen aufgetragen. Die ausgewählten Beispiele zeigen typische Linienprofile verschiedener Form und unterschiedlicher Streuung der Messdaten. Fig. 2.5 zeigt

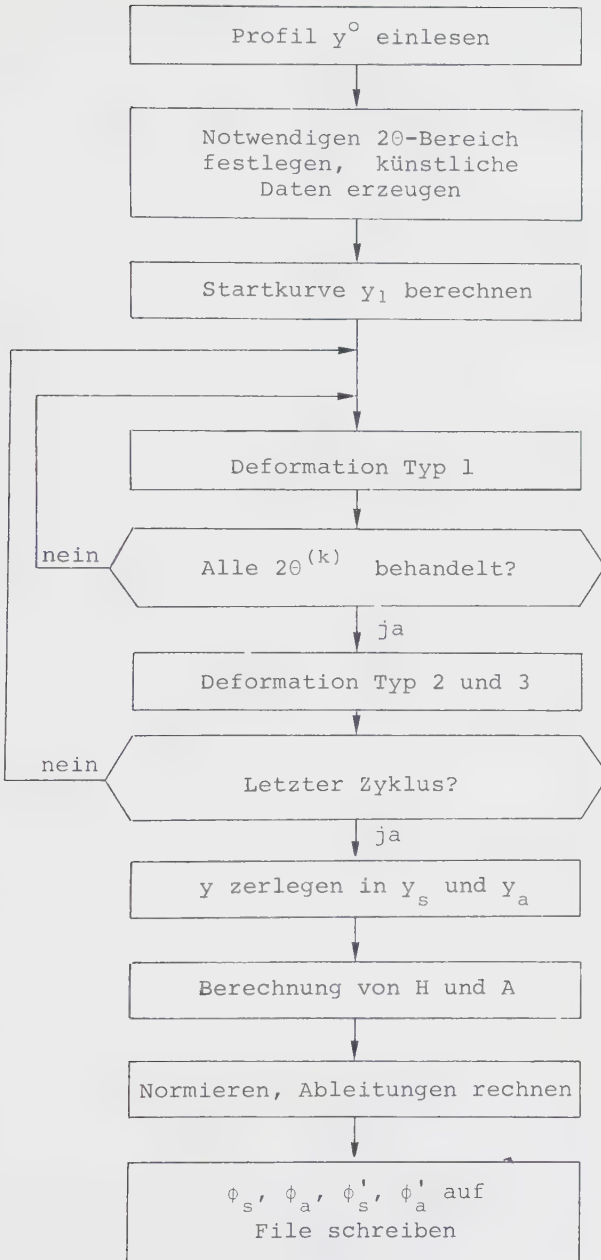


Fig. 2.4 Vereinfachtes Flussdiagramm des Programmes PEAK



Fig. 2.5 Linienprofil des 220-Reflexes von Edingtonit

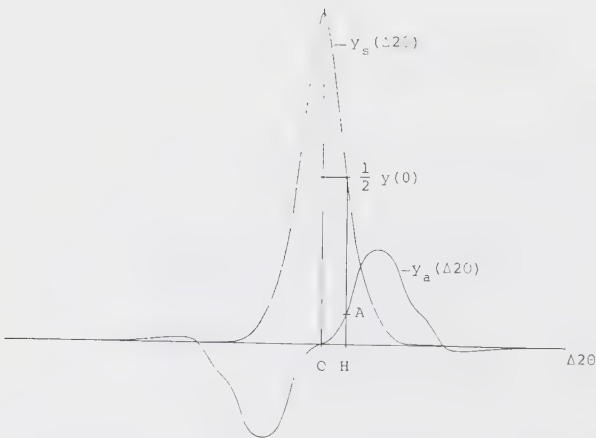


Fig. 2.6 Symmetrischer und asymmetrischer Teil von Fig. 2.5 vor der Normierung. Es wurde hier erhalten: $H = 0.0448$ und $A = 0.269$.

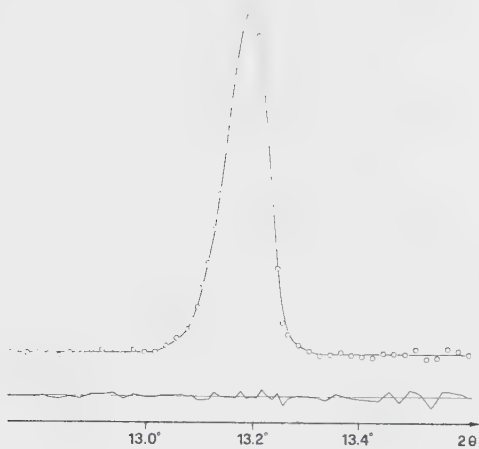


Fig. 2.7 Linienprofil des synthetischen Zeoliths ZSM-5 (002-Reflex)

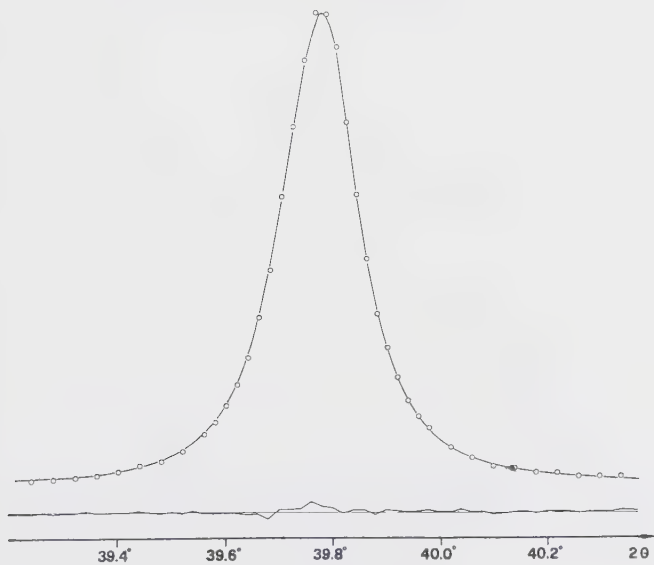


Fig. 2.8 Linie von TmGa_2 (020-Reflex)

eine genau ausgemessene Linie von Edingtonit mit einer Zählrate am Maximum von 40K. Die Standardabweichungen betragen 35 für den Untergrund und 200 für das Maximum. Die berechnete Kurve folgt sehr gut den gemessenen Daten und die Abweichungen sind sehr klein. Dies kommt auch im guten Profil-R-Wert von 0.014 zum Ausdruck. Die zugehörigen Funktionen $y_s(\Delta 2\theta)$ und $y_a(\Delta 2\theta)$ sind in Fig. 2.6 zu sehen. In Fig. 2.7 ist eine beobachtete Linie des synthetischen Zeoliths ZSM-5 gezeichnet. Wegen der relativ niedrigen Zählrate von 2.2K am Maximum zeigt sie eine verhältnismässig starke Streuung in den Daten (17 bzw. 50). Zudem bewirkt der kleine Beugungswinkel eine ausgeprägte Asymmetrie. Trotzdem weist die gerechnete Kurve keine Welligkeit auf und gibt auch den asymmetrischen Verlauf gut wieder. Die erste Tatsache beweist die Robustheit des Verfahrens. Das letzte Beispiel (Fig. 2.8) ist ein Profil der intermetallischen Verbindung TmGa_2 (Zählrate 9K, Standardabweichungen 12 bzw. 95). Man stellt hier eine andere Kurvenform und starke Linienverbreiterung fest. Dank der Flexibilität der Methode ist aber die Anpassung wieder optimal.

2.5. Die Funktionen $H(2\theta)$ und $A(2\theta)$

Im Abschnitt 2.2.1. wurde das Standardlinienprofil durch

$$(2.37) \quad \phi(\Delta 2\theta_k, 2\theta_k) = \frac{1}{H(2\theta_k)} \phi_s \left(\frac{\Delta 2\theta_k}{H(2\theta_k)} \right) \left[1 - A(2\theta_k) \phi_a \left(\frac{\Delta 2\theta_k}{H(2\theta_k)} \right) \right]$$

definiert. $H(2\theta_k)$ und $A(2\theta_k)$ sind Funktionen des Beugungswinkels $2\theta_k$ und müssen für jede einzelne Linie k im Diffraktogramm bekannt sein. Sie können zusätzlich auch noch von den Indizes der Linie k abhängen. In einem der Profilverfeinerung vorausgehenden Verfahren sollen nun $H(2\theta_k)$ und $A(2\theta_k)$ in einer Form berechnet und gespeichert werden, welche dann in der Verfeinerung selbst nur noch lineare Korrekturen der Art

$$(2.38) \quad \begin{aligned} H(2\theta_k) &= H^0(2\theta_k) (a + b \cdot 2\theta_k), \\ A(2\theta_k) &= A^0(2\theta_k) (c + d \cdot 2\theta_k) \end{aligned}$$

benötigt.

Es wird nun eine Methode beschrieben, wie diese Werte $H^0(2\theta_k)$ und $A^0(2\theta_k)$ aus dem Diffraktogramm gewonnen werden können, falls man sie allein als Funktionen von $2\theta_k$ betrachten darf. Um ihre Unabhängigkeit vom speziellen Indextripfel der Linie k auszudrücken, wollen wir sie als $H^0(2\theta)$ und $A^0(2\theta)$ schreiben. Mit Hilfe der Anteile $\phi_s(r)$ und $\phi_a(r)$ des zerlegten Standardprofils werden $H^0(2\theta)$ und $A^0(2\theta)$ als die Breite und Asymmetrie der einzelnen Spitzen der zum Teil überlappenden Linien des Diffraktogramms berechnet. $H^0(2\theta)$ und $A^0(2\theta)$ folgen langsam ändernden konvexen Kurven, und wir machen nun die wesentliche Annahme, dass sie durch (2.38) in $H(2\theta)$ und $A(2\theta)$ übergeführt werden können.

In einem ersten Schritt markieren wir im Diffraktogramm Spitzen, die eine vorgegebene Höhe überschreiten und beidseitig des Scheitels einen genügend grossen Bereich aufweisen,

wo die Kurve monoton verläuft. An diesen werden darauf die Koordinaten $2\theta_{\max}$ und $y(2\theta_{\max})$ bestimmt und im genannten Bereich nach (2.14) und (2.17) aus Abschnitt 2.2.2. die Funktionen $y_s(\Delta 2\theta_i)$ und $y_a(\Delta 2\theta_i)$ berechnet ($\Delta 2\theta_i = 2\theta_i - 2\theta_{\max}$). Durch Interpolation der tabellierten Werte von $\phi_s(r)$ finden wir die Stellen r_i , für welche gilt:

$$(2.39) \quad \phi_s(r_i) = \hat{y}_s(\Delta 2\theta_i) \quad (\Delta 2\theta_i \neq 0),$$

wobei $\hat{y}_s(\Delta 2\theta_i)$ die auf den gleichen Maximalwert wie jener von $\phi_s(r)$ normierte Funktion $y_s(\Delta 2\theta_i)$ darstellt. Die Quotienten $\Delta 2\theta_i/r_i$ sind dann Schätzungen H_i^0 für $H^0(2\theta_{\max})$.

Für die nach (2.39) bestimmten Stellen r_i erhalten wir durch Interpolation der Tabelle von $\phi_a(r)$ Werte $\phi_a(r_i)$. Die Quotienten $y_a(\Delta 2\theta_i)/\phi_a(r_i)$ liefern dann Schätzungen A_i^0 für $A^0(2\theta_{\max})$.

Aus den H_i^0 und A_i^0 werden diejenigen ausgelesen, die gewissen vorgegebenen empirischen Kriterien genügen, und damit Grössen $H_o^0(2\theta_{\max})$ und $A_o^0(2\theta_{\max})$ als gewichtete Mittel berechnet. Die Gewichtung erfolgt nach der Formel (6.5) im Anhang.

Die so für alle ausgewählten Spitzen berechneten $H_o^0(2\theta_{\max})$ und $A_o^0(2\theta_{\max})$ werden anschliessend geglättet und als die Funktionen $H^0(2\theta)$ und $A^0(2\theta)$ wieder in einer Form gespeichert, die lineare Interpolation erlaubt. Das erläuterte Verfahren wurde in einer Subroutine des Programmes PADRE verwirklicht.

2.6. Diskussion

Den Verfahren zur Bestimmung der Profilfunktion ϕ und den Funktionen H^0 und A^0 lag der Gedanke zugrunde, sich möglichst eng an das zu halten, was experimentell festgestellt wird. Es sollten an analytischen Annahmen nur gerade so viele gemacht werden, dass allfällige Messfehler eliminiert würden. Diese Annahmen müssen aber möglichst präzise

das Gemeinsame der zu erwartenden verschiedenartigen Typen von Funktionen ausdrücken. Die Situation ist vergleichbar mit derjenigen, bei welcher einer Vielfalt von physikalischen Vorgängen eine gemeinsame Differentialgleichung zugrunde liegt. Bei ϕ wurde eine bestimmte Art von glockenförmigem Verlauf angenommen, und dies führte zu Bedingungen hinsichtlich Vorzeichen und Nullstellen der Funktion und ihrer ersten und zweiten Ableitung. H° und A° sollten langsam ändernden konvexen Kurven folgen. Unter der Voraussetzung zweifacher Differenzierbarkeit führt dies zu den Bedingungen $(H^\circ)'' \geq 0$ und $(A^\circ)'' \geq 0$. Bei der Berechnung von H° und A° durch Glätten der Werte H°_0 und A°_0 wurden aus praktischen Gründen diese Bedingungen nicht vorgeschrieben. Es scheint aber lohnenswert, sich ein Verfahren ähnlich dem zur Erzeugung von ϕ zu überlegen, das auf den genannten Bedingungen basiert.

Die Vorteile der Methode, sich direkt an das experimentell gegebene zu halten, sind: Es muss nicht erst nach einer passenden Formel gesucht werden, die beispielsweise im Falle von ϕ sowohl den allgemeinen Verlauf als auch eine mögliche Asymmetrie beschreibt. Man hat immer eine optimale Beschreibung der Linienform. Die Berechnung einzelner Werte im Strukturverfeinerungsprogramm durch Interpolation einer Tabelle braucht weniger Zeit als die Auswertung schon verhältnismässig einfacher Formelausdrücke. Damit wird auch der grössere Aufwand im Programm PEAK mehr als ausgeglichen, da dieses nur einmal ausgeführt werden muss.

Man kann sich natürlich Fälle ausdenken, wo der experimentelle Ansatz gegenüber dem mit einer vorgegebenen Formel Nachteile hat. Gewisse systematische Fehler der Daten werden unter Umständen aufgrund der Flexibilität des hier angewandten Verfahrens mitübernommen. Gleicht man diese Daten umgekehrt mit einer Kurve aus, deren Formel exakt den wahren physikalischen Sachverhalt wiedergibt, wird der systematische Fehler möglicherweise dadurch eliminiert, dass sich die Kurve nicht vollständig an die Daten anpassen lässt.

Dieser Nachteil kann aber unter Umständen durch eine geeignete Wahl der Referenzlinie umgangen werden.

Der hier beschriebene Algorithmus ist natürlich nicht auf Anhieb gefunden worden. Es ist sicher von Interesse, die vorgängigen Ansätze ebenfalls kurz zu erwähnen und die Gründe für deren Verwerfung zu erläutern. Damit kann auch der Weg aufgezeigt werden, der schliesslich zu dem erfolgreichen Abschluss geführt hat.

Die Möglichkeiten, die Daten einfach durch Splines in der üblichen Weise auszugleichen, wurde wegen der zu erwartenden Welligkeit im Kurvenverlauf nicht in Betracht gezogen.

In einem ersten Versuch wurden die Funktionen $\phi_s(r)$ und $\phi_a(r)$ in (2.8) als $\phi_s(r) = 1/P(r)$ und $\phi_a(r) = r/Q(r)$ dargestellt (BAERLOCHER & HEPP, 1980). $P(r)$ und $Q(r)$ waren Polynome mit geradzahligem Exponenten. Die Koeffizienten dieser Polynome, deren Anzahl die Flexibilität der Kurve regulierten, wurden nach bekannter Kleinste-Quadrate-Methode bestimmt. Mittels der sehr flexiblen Kurve liessen sich einerseits Linienprofile verschiedener Gestalt optimal ausgleichen, andererseits hatte aber diese Kurve die Tendenz, von Streuungen in den Daten zu stark beeinflusst zu werden. Durch Restriktionsgleichungen in den Koeffizienten wurde versucht, diese Beeinflussung zu unterdrücken. Dies gelang schliesslich auch recht gut, nur schien der verhältnismässig grosse Aufwand zur Handhabung der Restriktionen der Problemstellung nicht ganz angemessen.

Die Tatsache, dass ein gewisses erwünschtes Verhalten der Ausgleichskurve in Funktion und Ableitungen durch Nebenbedingungen vorgeschrieben werden musste, führte zur Idee, die gewünschten Eigenschaften als eigentliche Bedingung und den Ausgleich der Daten quasi als Nebenbedingung anzusehen. Zuerst wurde dabei versucht, eine zweite Ableitung von gewünschtem qualitativem Verlauf zweifach zu integrieren und gleichzeitig an die Daten anzupassen. Das geschah in einer Prozedur, bei der die Abweichungen der Integralfunktion von

den Daten in geglätteter und zweifach differenzierter Form auf die zweite Ableitung "rückgekoppelt" wurden. Obwohl auch versucht wurde, in einem inneren Kreis schon nach der ersten Integration die zweite Ableitung in der erforderlichen Weise zu verändern, erwies sich das Verfahren als ziemlich instabil. Gewisse Methoden aber, die in der Prozedur angewendet wurden, die Integralfunktion durch Deformation noch besser an die Daten anzupassen, führten schliesslich zum vorliegenden Algorithmus.

Obwohl hier zur Berechnung von Funktionswerten zwischen den Stützstellen und von Ableitungen ausgiebig vom wertvollen Hilfsmittel der Spline-Interpolation Gebrauch gemacht wird, handelt es sich hier nicht um einen Ausgleich mit Splines. Der Ausgleich geschieht durch die gestalterhaltend verformte Startkurve von gewünschtem qualitativen Verlauf. Der Algorithmus hat sich in allen Anwendungen als stabiles, gut konvergierendes Verfahren erwiesen. In der Regel kann nach 4-6 Zyklen mit einem sehr guten Resultat abgebrochen werden. Das Beispiel in Fig. 2.5 darf in dieser Hinsicht als typisch angesehen werden.

3. EINBEZIEHEN GEOMETRISCHER INFORMATION IN DEN VERFEINERUNGSPROZESS

Für die meisten interatomaren Abstände und Bindungswinkel in Kristallstrukturen sind heute recht zuverlässige Werte bekannt. Diese haben zum Teil eine bemerkenswert kleine Streuung. Beispielsweise können nach SMITH & BAILEY (1963) für Si-O- resp. Al-O-Abstände Erwartungswerte von 1.60 Å resp. 1.74 Å angegeben werden. Dabei lässt sich mit grosser Sicherheit voraussagen, dass die Schranken 1.57 Å, 1.64 Å resp. 1.70 Å, 1.78 Å nicht überschritten werden. Neuere Arbeiten zeigen, dass man gewisse Abhängigkeiten zwischen Abständen und Valenzwinkel formulieren kann, welche es erlauben, die Schranken bedeutend enger zu setzen (vergl. HILL & GIBBS, 1979; GRAMLICH, 1981).

Fig. 3.1 stellt einen möglichen Ausschnitt aus einem Gerüst einer Silikatstruktur dar. Die Si- bzw. Al-Atome sind darin tetraedrisch von Sauerstoff umgeben.

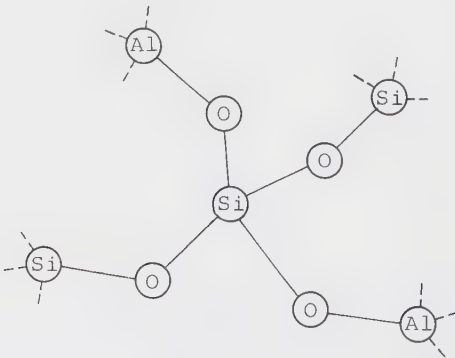


Fig. 3.1 Umgebung eines Si-Atoms in einem Silikatgerüst

In Tabelle 1 sind dazu die beobachteten Mittelwerte und empirischen Schranken der Bindungsabstände und Valenzwinkel aufgeführt. Im vorliegenden Fall ist die Anzahl dieser Abstände und Winkel zusammen etwas grösser als die der positionellen Parameter. Dies ist aber nicht immer bei allen Strukturen so und ist, abgesehen vom Abschnitt 3.2., auch keine Voraussetzung für das Folgende.

TABELLE 1. Abstände und Winkel in Gerüstsilikaten

Grösse		beob. Mittelwert	empirische Schranken
Si-O	Abstand	1.60 Å	1.57 Å - 1.64 Å
Al-O	Abstand	1.74 Å	1.70 Å - 1.78 Å
Si-O-Si	Winkel	152°	125° - 180°
Si-O-Al	Winkel	140°	125° - 180°
O-Si-O	Winkel	109.5°	104° - 115°
O-Al-O			

3.1. Allgemeine Formulierung der geometrischen Information

Die geometrischen Grössen, die hier zur Diskussion stehen, seien gewisse Atomkoordinaten, interatomare Abstände oder Bindungswinkel. Wir wollen dafür die einheitliche Abkürzung c_i verwenden. Information bezüglich c_i kann darin bestehen, dass Schätzungen für den Erwartungswert $E(c_i)$ und die Standardabweichung $\sigma(c_i)$ vorliegen:

$$(3.1) \quad E(c_i) = \bar{c}_i, \quad \sigma(c_i) = \sigma_i \quad (i = 1, \dots, m_1).$$

Daneben können Schranken c_{i_1} und c_{i_2} bekannt sein, welche den Bereich von c_i wesentlich einengen ($c_{i_1} = c_{i_2}$ sei auch zugelassen):

$$(3.2) \quad c_{i_1} \leq c_i \leq c_{i_2}, \quad c_{i_1} \leq c_{i_2} \quad (i = 1, \dots, m_2).$$

Ob für eine bestimmte Grösse c_i verwertbare Information der Art (3.1) oder (3.2) oder beides vorliegt, hängt vom jeweiligen Fall ab.

3.2. Verwenden geometrischer Daten zur Berechnung der Startkoordinaten der Gerüstatome

Bei Gerüststrukturen übersteigt die Zahl der symmetrisch unabhängigen Bindungsabstände und -winkel jene der Atomkoordinaten. Drückt man die Bindungswinkel ebenfalls durch Atomabstände aus, ergibt sich ein überbestimmtes System von Abstandsgleichungen mit den Atomkoordinaten als Unbekannten, das mittels Ausgleichsrechnung gelöst werden kann (MEIER & VILLIGER, 1969).

Dieses Prinzip wird angewendet im Programm DLS-76 (BAERLOCHER, HEPP & MEIER, 1977), das eine Erweiterung von DLS-74 (GUIGAS, 1975) darstellt. Es können damit Modellstrukturen berechnet werden, welche beispielsweise für eine anschliessende Strukturverfeinerung die Startkoordinaten liefern. In der hier interessierenden Anwendung minimalisiert DLS-76 die Summe

$$(3.3) \quad s_D = \sum_{i=1}^m w_i (\bar{d}_i - d_i(x))^2,$$

wobei $\bar{d}_i$ ($i = 1, \dots, m$) die vorgeschriebenen, $d_i(x)$ die sich im Modell einstellenden Abstände als Funktionen des Vektors x der Atomkoordinaten bedeuten. Die Gewichte w_i können beispielsweise proportional $1/\sigma_i^2$ gesetzt werden.

Weitere Angaben über die vielfältigen Möglichkeiten von DLS-76 können der Programmbeschreibung (BAERLOCHER, HEPP & MEIER, 1977) entnommen werden. Wichtige Anwendungen der Methode findet man z.B. bei GRAMLICH (1981), MEIER, MEIER & GRAMLICH (1978), DEMPSEY & TAYLOR (1980) und DEMPSEY & STRENS (1976).

3.3. Geometrische Daten als Ergänzung der röntgenographischen

Die Methode, nach welcher geometrische Information der Form (3.1) im Verfeinerungsprozess verwendet werden kann, unterscheidet sich grundsätzlich nicht von jener, die WASER (1963) für die Einführung von Nebenbedingungen vorschlägt. Während jedoch dort in den typischen Anwendungen nur wenige Fehlergleichungen zu den andern hinzukommen steht im Falle von Gerüststrukturen ein Satz zur Verfügung, der schon für sich allein die Koordinaten der Gerüstatome bestimmen würde.

Zur Summe s_I der Intensitätsdaten nach (2.2) wird eine mit einem Faktor c versehene Summe s_G der geometrischen Daten addiert:

$$(3.4) \quad s_I + c \cdot s_G$$

mit

$$(3.5) \quad s_G = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{m_I} w_i (\bar{c}_i - c_i(x))^2$$

Die $c_i(x)$ sind Funktionen gewisser Komponenten des Parametervektors x und bedingen nun also zusätzlich zu den y_i^c in (2.2) dessen Wert. Anschaulich ausgedrückt, wird zusammen mit den Intensitäten noch ein geometrisches Modell verfeinert.

Die Gewichte w_i in (3.5) können gleich $1/\sigma_i^2$ gesetzt oder den jeweiligen Bedürfnissen entsprechend gewählt werden. Durch den Faktor c lässt sich einstellen, wie stark die geometrischen Daten die Verfeinerung beeinflussen sollen.

3.4. Geometrische Information formulierbar durch Ungleichungen und Gleichungen

3.4.1. Allgemeines

Es stellt sich auch die Aufgabe, Information der Gestalt (3.2) zu verwerten. (Es seien immer endliche Werte c_{i_1} wie auch c_{i_2} gegeben, was grosse theoretische als auch programmtechnische Vorteile bringt und sich in jedem Fall erreichen lässt.) Mittels

$$(3.6) \quad c_{i_m} = \frac{1}{2} (c_{i_1} + c_{i_2})$$

und

$$(3.7) \quad \Delta_i = \frac{1}{2} (c_{i_2} - c_{i_1})$$

schreiben wir (3.2) als

$$(3.8) \quad g_i(x) = \Delta_i - |c_{i_m} - c_i(x)| \geq 0$$

Setzen wir $f_o(x) = s_I(x) + c \cdot s_G(x)$, so lautet nun unsere Aufgabe: Man minimalisiere eine Funktion

$$f_o(x) \quad , \quad x = [x_1, \dots, x_n]^T$$

unter Berücksichtigung der Nebenbedingungen

$$g_i(x) \geq 0 \quad (i = 1, \dots, m_2).$$

(Die Fälle $c_{i_1} = c_{i_2}$ in (3.2) haben zur Folge, dass für gewisse i gelten kann: $g_i(x) = 0$.)

Die vorliegende Aufgabe kann als ein Problem der nichtlinearen Optimierung aufgefasst werden. (Eine gute Einführung in dieses Gebiet gibt beispielsweise HIMMELBLAU (1972). Man vergleiche dazu auch den Uebersichtsartikel

von SARGENT (1980).) Als Methoden zur Behandlung von nicht-linearen Nebenbedingungen der Form $g_i(x) \geq 0$ werden unter anderem solche verwendet, welche das Problem in eine Folge von linearen Optimierungsproblemen aufteilen. Andere projizieren den Shiftvektor der unrestringierten Funktion auf die Tangentialhyperebenen von $g_i(x) = 0$. Eine weitere Familie von Methoden, jene der Straf-Funktionen, hat gemeinsam, dass die Restriktionen $g_i(x) \geq 0$ in einen Zusatzterm zur Funktion $f_0(x)$ einbezogen werden, und $f_0(x)$ zusammen mit diesem Term minimallisiert wird.

Da die letztgenannten Methoden das Problem wieder auf eine gewöhnliche Minimalisierung zurückführen, bieten sie in programmtechnischer Hinsicht viele Vorteile. Es werden jedoch in der Regel immer gewisse Restriktionen verletzt sein, solange man noch weit vom Minimum entfernt ist. Bei den Projektionsmethoden dagegen versucht man die Minimalisierungsschritte so zu führen, dass der erlaubte Bereich der Restriktionen überhaupt nicht verlassen wird. Optimal erscheint deshalb eine geeignete Kombination beider Methoden. Dies wurde hier versucht. In unserem speziellen Fall ist $f_0(x)$ eine Kleinste-Quadrate-Summe, in welcher schon geometrische Information nach (3.1) in Form von zusätzlichen Summanden erscheint. Berücksichtigt man die Bedingungen (3.8) nun in einer Straf-Funktion $s_p(x)$, die ebenfalls eine Summe von Quadraten ist, lassen sich Gradient und Matrix in sehr geschlossener Gestalt berechnen. Andererseits erlaubt es die Art und Weise, nach welcher im Programm die Restriktionen in $s_p(x)$ einbezogen werden, leicht die am stärksten verletzte zur Projektion heranzuziehen.

3.4.2. Die Straf-Funktion $s_p(x)$

Die Aufgabe:

$$(3.9) \quad f_0(x) \text{ minimal mit } g_i(x) \geq 0 \quad (i = 1, \dots, m_2)$$

mit $f_0(x) = s_I(x) + c s_G(x)$ wird umformuliert in:

$$(3.10) \quad f(x) = f_0(x) + s_P(x) \text{ minimal.}$$

$s_P(x)$ ist darin von der Form

$$(3.11) \quad s_P(x) = \frac{1}{2} \sum_{i \in I} w_i (g_i(x) - \omega_i)^2$$

$$I = \{i \mid i = 1, \dots, m_2 \text{ und } g_i(x) < -\epsilon_1\}$$

(ϵ_1 : gewünschte Genauigkeit in den $g_i(x)$.)

In der äusseren Gestalt deckt sich $s_P(x)$ mit einer Funktion, die FLETCHER (1975) und POWELL (1969) vorschlagen. Die Behandlung des Korrekturgliedes ω_i geschieht hier auch auf eine ähnliche Art wie dort. In unserem Fall ergibt sich die Form von $s_P(x)$ aber fast zwangsläufig (Man vergleiche auch beispielsweise mit dem Ansatz von WASER (1963)).

Das Minimum von $f(x)$ soll sich dort einstellen, wo $f_0(x)$ minimal ist und gleichzeitig alle Nebenbedingungen erfüllt sind. Befindet sich dieser Punkt auf dem Rand des erlaubten Gebiets, so bewirken die Korrekturglieder ω_i der dort aktiv werdenden Bedingungen $g_i(x)$, dass der Minimalisierungsalgorithmus tatsächlich gegen den Rand zu konvergiert. In unserem Falle gilt immer: $\omega_i \geq 0$. Die Gewichte w_i regulieren das Verhältnis der einzelnen Summanden in $s_P(x)$ zu $f_0(x)$. Die Terme ω_i werden in jedem Iterationszyklus der Minimalisierung bei allen $g_i(x)$ neu gesetzt. Neue Gewichte w_i werden pro Zyklus bei jenen $g_i(x)$ berechnet, für welche gilt:

$$g_i(x) < -\epsilon_1.$$

3.4.2.1. Die Korrekturglieder ω_i

Das eindimensionale Beispiel in Fig. 3.2 soll die Bedeutung der Terme ω_i illustrieren. ($g_i(x)$ sei eine Restriktion, für welche die Ungleichung $g_i(x) \geq 0$ echt gelten soll (Fall

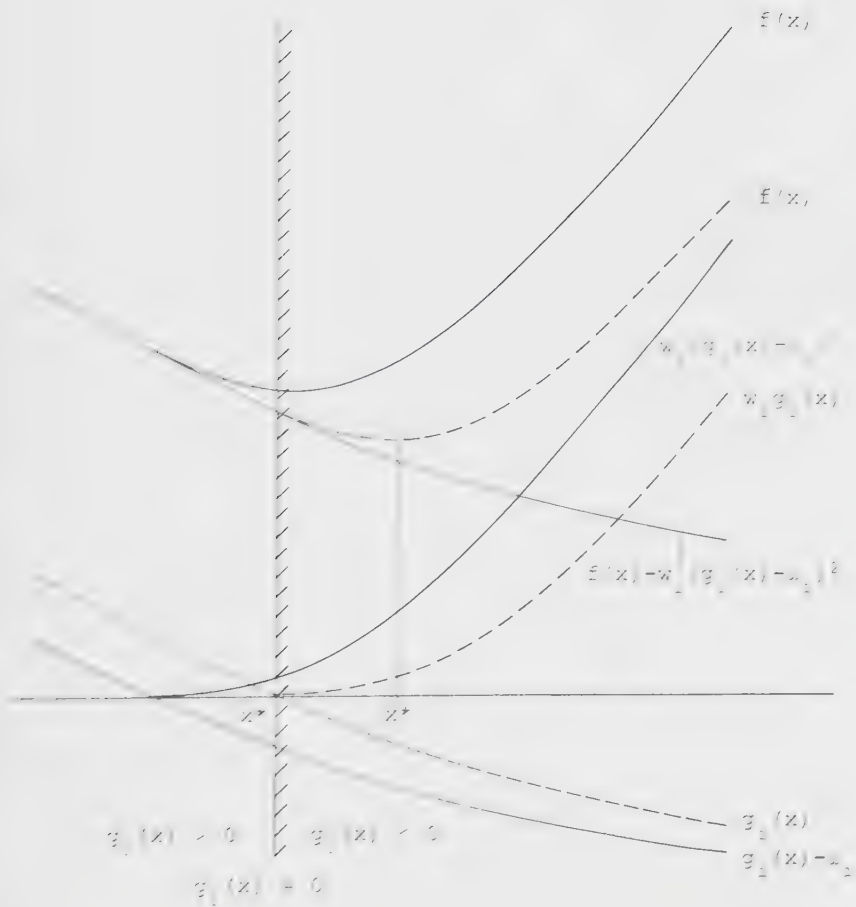


Fig. 3.2 Einfluss des Korrekturterms ω_1 auf die Lage der Minimumstelle x^* von $f(x)$ am Rande des durch $g_1(x) \geq 0$ gegebenen Gebietes

$c_{i_1} \neq c_{i_2}$). Beim Typ $g_i(x) = 0$ können ähnliche Ueberlegungen angestellt werden.) Im Gebiet, wo $g_i(x)$ das Vorzeichen wechselt, nehme $f(x)$ abzüglich den Summanden in $s_p(x)$, der $g_i(x) \geq 0$ berücksichtigt, mit $g_i(x)$ ab, d.h. das Minimum x^* der kompletten Funktion $f(x)$ liegt genau dort, wo $g_i(x) = 0$ gilt. Berücksichtigt man nun $g_i(x) \geq 0$ in $s_p(x)$ in erster Näherung durch einen Summanden $w_i g_i^2(x)$, so hat die damit gebildete Funktion $\tilde{f}(x)$ ihr Minimum $\tilde{x}^*$ an einer Stelle, wo die Restriktion $g_i(x)$ noch verletzt ist. Ersetzt man diesen Summanden $w_i g_i^2(x)$ durch $w_i (g_i(x) - \omega_i)^2$, mit $\omega_i = -g_i(x^*)$, so verschiebt sich das Minimum in Richtung der wahren Stelle x^* .

Die ω_i werden beim Beginn der Minimalisierung alle gleich $\omega_i^{(0)} = 0$ gesetzt und dann in jedem Zyklus k mit Näherung $x^{(k)}$ für x^* gemäss

$$(3.12) \quad \omega_i^{(k)} = \omega_i^{(k-1)} + \Delta\omega_i^{(k)} \quad (k = 1, 2, 3, \dots)$$

revidiert. FLETCHER (1975) schlägt als Möglichkeit für $\Delta\omega_i^{(k)}$ neben andern vor:

$$(3.13) \quad \Delta\omega_i^{(k)} = \begin{cases} -\min(g_i(x^{(k-1)}), \omega_i^{(k-1)}), & \text{Fall: } c_{i_1} \neq c_{i_2} \\ -g_i(x^{(k-1)}) & \text{Fall: } c_{i_1} = c_{i_2} \end{cases}$$

Abweichend von diesem Vorschlag wird hier eine Korrektur der folgenden Art verwendet:

$$(3.14) \quad \Delta\omega_i^{(k)} = \begin{cases} -\min(\gamma_i^{(k-1)}, \omega_i^{(k-1)}), & \text{Fall: } c_{i_1} \neq c_{i_2} \\ -\gamma_i^{(k-1)} & \text{Fall: } c_{i_1} = c_{i_2} \end{cases}$$

mit

$$(3.15) \quad \gamma_i^{(k-1)} = \frac{g_i(x^{(k-1)})}{1 + \left(\frac{g_i(x^{(k-1)})}{\varepsilon_2} \right)^2} \quad (\varepsilon_2 \text{ hier } 10^3 \varepsilon_1)$$

Damit wird erreicht, dass weit weg von der Lösung x^* , wo die Beträge der $g_i(x)$ noch gross sind, nicht übermässig grosse Korrekturen $\Delta \omega_i^{(k)}$ aufsummiert werden. Diese könnten die Konvergenz verschlechtern und unter Umständen verunmöglichen. Im Algorithmus, auf den sich Fletcher bezieht, besteht jeder Zyklus k aus einer Serie von Teilzyklen, in welchem die Funktion $f(x)$ in ihrer momentanen Form vollständig minimallisiert wird. Deshalb werden dort diese Korrekturterme nicht so gross und die obigen Aenderungen drängen sich nicht auf.

3.4.2.2. Die Gewichte w_i

Mit der Abkürzung

$$(3.16) \quad \delta_i(x) = g_i(x) - \omega_i$$

schreiben wir (3.11) als

$$(3.17) \quad s_p(x) = \frac{1}{2} \sum_{i \in I} w_i \delta_i^2(x)$$

Um das Prinzip zu veranschaulichen, seien in $s_p(x)$ im Wert zwar unterschiedliche, aber alles relativ grosse $\delta_i^2(x)$ angenommen. Die Gradienten $(\delta_i^2(x))'$ hätten alle dieselbe Richtung, der Einfachheit halber entgegengesetzt zur der von $f'_0(x)$.

Da hier jede verletzte Restriktion sinnvollerweise gleich stark zum Gradienten von $s_p(x)$ beitragen soll, hat man die w_i umgekehrt proportional zu den $|(\delta_i^2(x))'|$ zu wählen.

Das führt vorläufig zu einer Funktion

$$(3.18) \quad \tilde{s}_p(x) = \frac{1}{2} \sum_{i \in I} \tilde{w}_i \delta_i^2(x),$$

$$\tilde{w}_i = \frac{1}{|(\delta_i^2(x))'|}$$

Der Gradient $s_p'(x)$ soll im hier angenommenen Extremfall $f'_0(x)$ im Betrag um einen Faktor $f_w > 1$ übersteigen, so dass $-f'(x) = -(f'_0(x) + s_p'(x))$ in Richtung verminderter Restriktionen zeigt. Man erhält damit für $s_p(x)$ eine Formel der Gestalt:

$$(3.19) \quad s_p(x) = f_w \cdot \frac{|f'_0(x)|}{|\tilde{s}_p'(x)|} \tilde{s}_p(x),$$

also Gewichte w_i nach:

$$(3.20) \quad w_i = f_w \cdot \frac{|f'_0(x)|}{|\tilde{s}_p'(x)|} \cdot \frac{1}{|(\delta_i^2(x))'|} \quad (\text{hier: } f_w = 1.5)$$

Im praktischen Fall werden aber in (3.17) neben im Wert grossen $\delta_i^2(x)$ auch kleine vorkommen, die sich in der Grössenordnung der gewünschten Genauigkeit bewegen. Die Gradienten $(\delta_i^2(x))'$ werden sehr unterschiedliche Richtungen haben, die in einem realistischen Problem aber bevorzugt spitze Winkel mit der Richtung von $f'_0(x)$ bilden. Es soll nun ein Term $\delta_i^2(x)$ mit $|\delta_i(x)|$ in der Grössenordnung von der gewünschten Genauigkeit ε_1 schwächer gewichtet werden als solche mit relativ grossen entsprechenden Beträgen. Ebenfalls soll w_i mit dem Winkel, gebildet durch die Vektoren $(\delta_i^2(x))'$ und $f'_0(x)$ zunehmen.

Es sei

$$(3.21) \quad \alpha_i = \angle((\delta_i^2(x))', f'_0(x))$$

und

$$(3.22) \quad \phi(\alpha_i, |\delta_i(x)|) = \frac{1}{16} [a - \cos \alpha_i - (a-1) \cos^2 \alpha_i]^4 \cdot \frac{|\delta_i(x)|}{\varepsilon_3 + |\delta_i(x)|}$$

(hier: $a = 1.5$, $\varepsilon_3 = 10^2 \varepsilon_1$)

$\phi(\alpha_i, |\delta_i(x)|)$ besteht also aus einem winkel- und einem betragsabhängigen Anteil, die mit ϕ_1 und ϕ_2 bezeichnet werden sollen. In Fig. 3.3 ist ihr Verlauf dargestellt.

$$\phi_1 = \frac{1}{16} [a - \cos \alpha - (a-1) \cos^2 \alpha]^4$$

$$\phi_2 = \frac{|\delta|}{\varepsilon_3 + |\delta|}$$

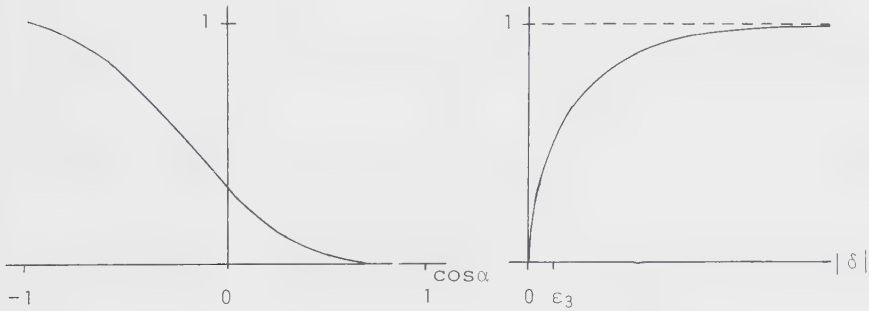


Fig. 3.3 Darstellung der Anteile ϕ_1 und ϕ_2 von $\phi(\alpha, |\delta|)$

Mit $\phi(\alpha_i, |\delta_i(x)|)$ tritt anstelle von $\tilde{w}_i$ in (3.18) das vorläufige Gewicht

$$(3.23) \quad \tilde{w}_i = \frac{\phi(\alpha_i, |\delta_i(x)|)}{(\delta_i^2(x))'},$$

welches nun die gewünschte Abhängigkeit von Winkel und Betrag aufweist.

Mit

$$(3.24) \quad \alpha = \angle (\tilde{s}'_p(x), f'_o(x))$$

und

$$(3.25) \quad |\delta|_{\max} = \max_{i \in I} |\delta_i(x)|$$

sei analog zu (3.22) eine Funktion $\phi(\alpha, |\delta|_{\max})$ gegeben, welche den Winkel zwischen den Richtungen von $\tilde{s}'_p(x)$ und $f'_o(x)$ und den Betrag der am stärksten verletzten Restriktion berücksichtigt. Damit ergibt sich nun anstelle von (3.20) die endgültige Formel:

$$(3.26) \quad w_i = f_w \cdot \frac{|f'_o(x)|}{|s'_p(x)|} \cdot \phi(\alpha, |\delta|_{\max}) \cdot \frac{\phi(\alpha_i, |\delta_i(x)|)}{|(\delta_i^2(x))'|}$$

Unter den $\delta_i(x)$, welche den Test $g_i(x) < -\varepsilon_1$ passieren, können solche sein, für die $w_i |(\delta_i^2(x))'|$ so klein wird, dass ihr Einfluss im Gesamtgradient vernachlässigbar ist. Diese werden vor der eigentlichen Gewichtsrechnung aufgrund eines wahrscheinlichen Gewichts

$$(3.27) \quad w_i^{\text{Prob}} = \frac{f_w}{m_2} \cdot \frac{f_o(x)}{\delta_i^2(x)}$$

ausgeschieden, wenn $w_i^{\text{Prob}} \cdot |(\delta_i^2(x))'| \leq 10^{-3} |f'_o(x)|$ ist.

3.4.3. Projektion des Shiftvektors

Für die verletzten Restriktionen gilt: $g_i(x) < 0$. Die zugehörigen Gradienten $g'_i(x)$ zeigen in die Richtungen, in denen die $g_i(x)$ zunehmen, also erfüllt werden können. Projiziert man den Shiftvektor Δx auf den Durchschnitt aller Hyperebenen senkrecht zu den $g'_i(x)$, welche einen stumpfen Winkel mit Δx bilden, dann führt der projizierte Shift zu einem Punkt x , wo in linearer Näherung die Restriktionen nicht stärker verletzt sind als beim Ausgangspunkt.

Hauptsächlich aus Speicherplatzgründen wird hier pro Iterationsschritt nur eine verletzte Restriktion zur Projektion herangezogen. Es sei $g_{\max}(x)$ diejenige Restriktion $g_i(x)$, für die das Skalarprodukt

$$(3.28) \quad p = f'_0(x)^T g'_i(x)$$

den grössten Wert hat. Δx zeigt angenähert in die entgegengesetzte Richtung von $f'_0(x)$, also ist $g_{\max}(x)$ eine Restriktion von mit grosser Wahrscheinlichkeit maximalem Produkt

$|g'_i(x)| \cdot \angle(g'_i(x), \Delta x)$. Der Gradient $g'_{\max}(x)$ wird gespeichert und auf den Winkel mit Δx geprüft, sobald dieses vorliegt.

Bei einem Winkel $> 90^\circ$ erfolgt nach

$$(3.29) \quad \Delta x_p = \Delta x - \frac{g'_{\max}(x) g'_{\max}(x)^T \Delta x}{g'_{\max}(x)^T g'_{\max}(x)}$$

die Projektion von Δx .

3.5 Diskussion

Die in 3.3. beschriebene Methode, geometrische Daten als zusätzliche Beobachtungen zu behandeln, ist einfach in der Handhabung, und sie hat sich schon in mehreren Anwendungen als sehr nützlich erwiesen. Man muss sich aber immer im klaren darüber sein, dass ein Modell mitverfeinert wird, das in gewissen Teilen den tatsächlichen Gegebenheiten widersprechen kann. Dies wäre zum Beispiel der Fall, wenn ein Abstand in der Struktur vorliegt, der aus irgend einem Grund länger oder kürzer als der erwartete ist. Wenn die Qualität und der Umfang der röntgenographischen Daten dies ermöglicht, sollte daher am Schluss der Verfeinerung durch Verkleinern der Gewichtung relativ zum Profil der Einfluss des Modells verringert oder aufgehoben werden. Es gibt natürlich auch Anwendungen, bei denen dies nicht möglich ist (schlechte Daten, zuwenig Beobachtungen pro Anzahl Parameter). In solchen Fällen muss man bei der Interpretation der Resultate besonders vorsichtig sein und unter Umständen nachsehen, welche Wirkung das Freigeben einzelner Abstände oder Winkel hat.

SCHERINGER(1965) weist in seiner Kritik an der Methode von WASER(1963) darauf hin, dass man dort zwangsläufig eine fast singuläre Matrix erhält, wenn man vereinzelte Nebenbedingungen wirksam, d.h. mit einem hohen Gewicht, einführen will. Bei korrekter Anwendung der in 3.3. und 3.4. dargelegten Verfahren wird dagegen die Matrix nicht unzulässig belastet. Dies ist besonders dann nicht der Fall, wenn man beide Verfahren kombiniert. Man wird dann jene Abstände und Winkel, welche als zusätzliche Beobachtungen gelten sollen, mit relativ kleinen Gewichten versehen, die den tatsächlichen Streuungen dieser Größen angemessen sind. Starke Abweichungen vom Erwartungswert aber wird man durch Einbezug von entsprechenden Restriktionsungleichungen in die Straf-Funktion vermeiden. Bei dieser werden nun die Gewichte automatisch so berechnet, dass zu den Elementen der Matrix höchstens nochmals etwas in deren Größenordnung hinzukommt. Werden Gerüststrukturen verfeinert,

wie beispielsweise solche von Silikaten, wirkt es sich weiter sehr vorteilhaft aus, dass im Gerüst mehr unabhängige Bindungsabstände und Valenzwinkel gegeben sind als Koordinaten der Gerüstatome. Das soeben Diskutierte ist selbstverständlich dann besonders bedeutungsvoll, wenn ein Minimalisierungsverfahren mit Matrixinversion, wie das von Gauss-Newton, angewandt wird.

In Vorversuchen mittels Distanzenrestriktionen wurde eine positive Beeinflussung der Konvergenzgeschwindigkeit durch das zusätzliche Projizieren des Shiftvektors festgestellt. In diesem Zusammenhang wurde auch überlegt, ob es sinnvoll wäre, mehrere Restriktionen gleichzeitig zur Projektion heranzuziehen. Da dies sofort einen beträchtlichen Mehraufwand an Speicherplatz und Rechenoperationen bedeutet, sollte sich dieser Aufwand aber auch durch entsprechend rasche Konvergenz rechtfertigen lassen.

4. DIE STRUKTURVERFEINERUNG

4.1. Allgemeines

Die Kapitel 2 und 3 zusammenfassend, erhält man eine Funktion

$$(4.1) \quad f(x) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M w_i (y_i^o - y_i^c(x))^2 + \frac{c}{2} \sum_{i=1}^{m_1} w_i (\bar{c}_i - c_i(x))^2 \\ + \frac{1}{2} \sum_{i \in I} w_i (g_i(x) - \omega_i)^2, \quad x = [x_1, \dots, x_n]^T,$$

von der ein Minimum zu bestimmen ist. Die Funktion $f(x)$ verändert sich in ihrer Zusammensetzung während der Minimalisierung, da in der dritten Summe sowohl die Summanden als auch die Grössen w_i und ω_i ändern. Dies geschieht aber nur von Iterationsschritt zu Iterationsschritt, in einer Weise, dass im folgenden so argumentiert werden kann, wie wenn $f(x)$ immer die selbe Form hätte.

Ausgehend von einem Startpunkt $x^{(0)}$, wird in Iterationsschritten $x^{(k+1)} = x^{(k)} + \Delta x^{(k)}$ ein stationärer Punkt x^* angestrebt, für den für alle x einer gewissen Umgebung von x^* gelten soll: $f(x^*) < f(x)$. Das impliziert, dass $f(x)$ an der Stelle x^* durch eine quadratische Funktion mit positiv definiter Matrix angenähert werden kann, also dass x^* ein wohldefiniertes Minimum ist.

Entwickeln von $f(x)$ und $f'(x)$ an der Stelle $x^{(k)} + \Delta x^{(k)}$ und Abbruch nach den zweiten Ableitungen ergibt:

$$(4.2) \quad f(x^{(k)} + \Delta x^{(k)}) \approx f(x^{(k)}) + f'(x^{(k)})^T \Delta x^{(k)} \\ + \frac{1}{2} (\Delta x^{(k)})^T f''(x^{(k)}) \Delta x^{(k)}$$

und

$$(4.3) \quad f'(x^{(k)} + \Delta x^{(k)}) \approx f'(x^{(k)}) + f''(x^{(k)}) \Delta x^{(k)}$$

An der Stelle x^* ist $f'(x^*) = 0$. Daher werden die Schritte $\Delta x^{(k)}$ in der Weise berechnet, dass $f'(x^{(k)} + \Delta x^{(k)}) = 0$ gilt. Damit führt (4.3) zum *Newton-Schritt*:

$$(4.4) \quad \Delta x^{(k)} = -[f''(x^{(k)})]^{-1} f'(x^{(k)})$$

Die symmetrische Matrix $f''(x^{(k)})$ kann abhängig von der Umgebung von $x^{(k)}$ auf verschiedene Weise definit, indefinit oder semidefinit sein. Die Inverse braucht demzufolge nicht zu existieren, auch kann $\Delta x^{(k)}$ zu einem stationären Punkt x^* führen (z.B. einem Sattelpunkt) mit $f(x^*) > f(x^{(k)})$. Wird $\Delta x^{(k)}$ nach

$$(4.5) \quad \Delta x^{(k)} = -C^{-1} f'(x^{(k)})$$

berechnet, wobei C symmetrisch und positiv definit sein soll, dann gilt:

$$(4.6) \quad (\Delta x^{(k)})^T f'(x^{(k)}) = -f'(x^{(k)})^T C^{-1} f'(x^{(k)}) < 0$$

für $f'(x^{(k)}) \neq 0$. $\Delta x^{(k)}$ schliesst dann mit der Richtung des steilsten Abstiegs $-f'(x^{(k)})$ einen spitzen Winkel ein und führt daher bei genügend kleinem Betrag immer zu kleineren Funktionswerten.

Setzt man in (4.3) $f'(x^{(k)} + \Delta x^{(k)}) = f'(x^{(k)}) + \Delta f'(x^{(k)})$, erhält man die für die Newton-Methode charakteristische Beziehung:

$$(4.7) \quad \Delta f'(x^{(k)}) \approx f''(x^{(k)}) \Delta x^{(k)}$$

In den beiden nächsten Kapiteln werden zwei Minimalisierungsverfahren besprochen und verglichen, nämlich die Methode von Gauss-Newton und eine Variable-Metrik-Methode. Beiden Verfahren ist gemeinsam, dass in der quadratischen Approximation (4.2) anstelle von $f''(x^{(k)})$ eine positiv semidefinite, bzw. sogar immer positiv definite Matrix C tritt.

In der bekannten Methode nach Gauss-Newton erhält man C dank der speziellen Form von $f(x)$ als eine Näherung von $f''(x^{(k)})$, welche jedoch wie $f''(x^{(k)})$ in jedem Iterationszyklus invertiert werden muss. Bei der Variablen-Metrik-Methode dagegen wird, vereinfacht gesprochen, mit einer Matrix gearbeitet, die schon in der Form C^{-1} vorliegt. Ausgehend von einer Startmatrix wird diese in jedem Zyklus unter Verwendung der Beziehung (4.7) revidiert. Ist x^* ein stationärer Punkt mit positiv definiter Matrix $f''(x^*)$, dann strebt bei dieser Methode C^{-1} gegen $[f''(x^*)]^{-1}$ für $x^{(k)} \rightarrow x^*$.

4.1.1. Das Verfahren nach Gauss-Newton

Wir schreiben (4.1) abgekürzt als

$$(4.8) \quad f(x) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m w_i \delta_i^2(x)$$

mit

$$(4.9) \quad f'_k(x) = \sum_{i=1}^m w_i \delta_i(x) \frac{\partial \delta_i(x)}{\partial x_k} \quad (k = 1, \dots, n)$$

und

$$(4.10) \quad f''_{jk}(x) = \sum_{i=1}^m w_i \frac{\partial \delta_i(x)}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial \delta_i(x)}{\partial x_k} + \delta_i(x) \frac{\partial^2 \delta_i(x)}{\partial x_j \partial x_k}$$

$$(j, k = 1, \dots, n)$$

den ersten und zweiten Ableitungen. Sind die $\delta_i(x)$ linear, und damit $f(x)$ quadratisch, wird der zweite Summand in (4.10) null. Die symmetrische Matrix N (Normal-Matrix) der Gauss-Newton-Methode mit

$$(4.11) \quad N_{jk} = \sum_{i=1}^m w_i \frac{\partial \delta_i(x)}{\partial x_j} \cdot \frac{\partial \delta_i(x)}{\partial x_k} \quad (j, k = 1, \dots, n)$$

approximiert also $f''(x)$ in Punkten, wo sich $f(x)$ angenähert

quadratisch verhält, sehr gut. N ist genau dann positiv definit und invertierbar, wenn die Vektoren

$$\left[\frac{\partial \delta_1(x)}{\partial x_k}, \dots, \frac{\partial \delta_m(x)}{\partial x_k} \right]^T \quad (k = 1, \dots, n)$$

linear unabhängig sind. Andernfalls ist N positiv semidefinit und kann nicht invertiert werden.

Vergleiche zwischen den Verfahren nach Newton (Newton-Raphson) und Gauss-Newton wurden in kristallographischen Anwendungen angestellt von ORIOLI & VACCA (1973) und GUIGAS (1975).

4.1.2. Das Prinzip der Variablen-Metrik-Methoden

Bei den *Variable-Metrik-* oder auch *Quasi-Newton-Methoden* genannten Verfahren (vergl. HIMMELBLAU, 1972; HUANG, 1970) tritt an die Stelle von (4.4) eine Gleichung der Form:

$$(4.12) \quad \Delta x^{(k)} = -\alpha^{(k)} H^{(k)} f'(x^{(k)})$$

$\alpha^{(k)}$ ist ein skalarer Faktor. Diesen bestimmt man bei den klassischen Verfahren so, dass $\Delta x^{(k)}$ zu einem relativen Minimum von $f(x)$ auf dem durch $x^{(k)}$ und der Richtung $-H^{(k)} f'(x^{(k)})$ gegebenen Strahl führt. Die Matrix $H^{(k)}$ wird, ausgehend von einer Startmatrix $H^{(0)}$, in jedem Iterationsschritt nach

$$(4.13) \quad H^{(k)} = H^{(k-1)} + \Delta H^{(k-1)} \quad (k = 1, 2, \dots)$$

verbessert. $H^{(k)}$ ist typischerweise eine symmetrische, positiv definite Matrix. $H^{(0)}$ muss dann ebenfalls symmetrisch und positiv definit sein, kann sonst aber beliebig, z.B. auch gleich der Einheitsmatrix, gewählt werden.

Die Revision von $H^{(k-1)}$ zu $H^{(k)}$ geschieht mittels $H^{(k-1)}$, $\Delta x^{(k-1)} = x^{(k)} - x^{(k-1)}$ und $\Delta f'(x^{(k-1)}) = f'(x^{(k)}) - f'(x^{(k-1)})$ in der Weise, dass gilt:

$$(4.14) \quad H^{(k)} \Delta f'(x^{(k-1)}) = \Delta x^{(k-1)}$$

Die Gleichung (4.14) wird *Quasi-Newton-Gleichung* genannt. Setzt man $H^{(k)} = [f''(x^{(k-1)})]^{-1}$, so sieht man die enge Verwandtschaft mit (4.7).

Aus der Schar der Lösungen $H^{(k)}$ von (4.14) wählt man in den verschiedenen klassischen Variable-Metrik-Methoden solche aus, die bei einer quadratischen Funktion $a + b^T x + \frac{1}{2} x^T C x$ in n Variablen, mit positiv definiter symmetrischer Matrix C , auf konjugierte Schritte $\Delta x^{(k)}$ führen. Die Schritte $\Delta x^{(j)}$, $\Delta x^{(\ell)}$ ($j, \ell = 0, \dots, k$) heißen *konjugiert* bezüglich C , wenn gilt:

$$(4.15) \quad (\Delta x^{(j)})^T C \Delta x^{(\ell)} = 0 \quad (0 \leq j \neq \ell \leq k)$$

Als Voraussetzung für (4.15) muss $\alpha^{(k)}$ in (4.12) optimal bestimmt werden.

Mit (4.15) erreicht der Algorithmus das Minimum der quadratischen Funktion theoretisch in höchstens n Schritten und es gilt: $H^{(n)} = C^{-1}$. Abhängig von der gewählten Startmatrix $H^{(0)}$, vom Startpunkt $x^{(0)}$ und der speziellen Gestalt der Funktion wird sich jedoch in der Regel noch viel schneller ein Punkt einstellen, der innerhalb der *erforderlichen Genauigkeitsgrenzen* als Minimum angesehen werden darf. Da die allgemeine Funktion $f(x)$ in der Nähe des Minimums x^* durch eine quadratische der erwähnten Art approximiert werden kann, garantiert die Bedingung konjugierter Schritte dort eine schnelle Konvergenz. Anstelle der Beziehung $H^{(n)} = C^{-1}$ für eine rein quadratische Funktion gilt dann $H^{(n)} \approx [f''(x^*)]^{-1}$.

4.2. Der Algorithmus von Davidon

Aufgrund der in diesem Kapitel ersichtlichen Vorteilen gegenüber älteren Verfahren wird der Algorithmus von DAVIDON (1975) angewendet. Die Matrix $H^{(k)}$ der Gleichungen (4.12) bis (4.14) hat hier die Gestalt:

$$\begin{aligned}
 (4.16) \quad H^{(k)} &= H^{(k-1)} + \frac{z^{(k-1)} (z^{(k-1)})^T}{(z^{(k-1)})^T Y^{(k-1)}} \\
 &\quad - \frac{H^{(k-1)} Y^{(k-1)} (Y^{(k-1)})^T H^{(k-1)}}{(Y^{(k-1)})^T H^{(k-1)} Y^{(k-1)}} \\
 &\quad + \phi (Y^{(k-1)})^T H^{(k-1)} Y^{(k-1)} \left[\frac{z^{(k-1)}}{(z^{(k-1)})^T Y^{(k-1)}} - \frac{H^{(k-1)} Y^{(k-1)}}{(Y^{(k-1)})^T H^{(k-1)} Y^{(k-1)}} \right] \\
 &\quad \left[\frac{z^{(k-1)}}{(z^{(k-1)})^T Y^{(k-1)}} - \frac{H^{(k-1)} Y^{(k-1)}}{(Y^{(k-1)})^T H^{(k-1)} Y^{(k-1)}} \right]^T
 \end{aligned}$$

$z^{(k-1)}$ und $y^{(k-1)}$ stehen für gewisse n -dimensionale Vektoren und ϕ für eine Zahl, die noch näher zu spezifizieren sind. (4.16) schliesst klassische Methoden, $H^{(k-1)}$ zu revidieren, als Spezialfälle ein. Setzt man

$$z^{(k-1)} = \Delta x^{(k-1)}, \quad y^{(k-1)} = \Delta f'(x^{(k-1)}) \quad \text{und} \quad \phi = 0$$

erhält man die Formel des bekannten Algorithmus nach Davidon, Fletcher und Powell (FLETCHER & POWELL, 1963). Bei jenem Algorithmus sind unter der Voraussetzung, dass in jedem Schritt in der Richtung $-H^{(k)} f'(x^{(k)})$ minimalisiert wird, bei einer quadratischen Funktion die Schritte $\Delta x^{(k)}$ konjugiert, was die in 4.1.2. beschriebenen, erwünschten Konvergenzeigenschaften zur Folge hat.

Das von DAVIDON 1975 publizierte Verfahren unterscheidet sich gegenüber älteren Variable-Metrik-Algorithmen in drei Punkten:

1. Anstelle der Änderungen $\Delta x^{(k-1)}$ und $\Delta f'(x^{(k-1)})$ werden in (4.16) für $z^{(k-1)}$ und $y^{(k-1)}$ Projektionen dieser Grössen auf die Richtungen verwendet, die sich ergeben würden, wenn die $\Delta x^{(k-1)}$ konjugiert wären. So kann auf eine aufwendige eindimensionale Minimalisierungsprozedur in jeder Iteration verzichtet werden, und die Schritte $\Delta x^{(k-1)}$ dürfen zudem recht willkürlich

(z.B. als Folge von Restriktionen) ausfallen. An die Stelle der eindimensionalen Minimalisierung tritt einzig ein Test, ob der Funktionswert abgenommen hat. $H^{(k)}$ erfüllt neben $H^{(k)} y^{(k-1)} = z^{(k-1)}$ trotzdem noch die Bedingung: $H^{(k)} \Delta f'(x^{(k-1)}) = \Delta x^{(k-1)}$, und das erwünschte Konvergenzverhalten bei quadratischen Funktionen ist ebenfalls gewährleistet.

2. Aus der durch den Parameter Φ im (4.16) gegebenen eindimensionalen Schar von Matrizen $H^{(k)}$ wird die optimale Matrix ausgelesen, in dem Sinne, dass für sie die Konditionszahl $\kappa[(H^{(k-1)})^{-1} H^{(k)}]$ minimal ist. Es kann gezeigt werden (SPEDICATO, 1978), dass gilt:

$$(4.17) \quad \kappa(H^{(k)}) \leq \kappa(H^{(k-1)}) \cdot \kappa[(H^{(k-1)})^{-1} H^{(k)}]$$

$\kappa(H^{(k)})$ wird also niedrig gehalten. Die Folge davon ist: Verminderung von Rundungsfehlern, erhöhte numerische Stabilität und ein hoch gehaltenes Mass an Definitheit von $H^{(k)}$.

3. $H^{(k)}$ wird als Produkt $J^{(k)} (J^{(k)})^T$ dargestellt, und im ganzen Rechenablauf wird immer mit dem Faktor $J^{(k)}$ gearbeitet. Die $(n \times n)$ -Matrix $J^{(k)}$ ist nicht mehr symmetrisch und benötigt deshalb annähernd doppelt so viel Speicherplatz wie $H^{(k)}$. Die Vorteile dieser Darstellung sind jedoch: Trotz möglichen Rundungsfehlern in $J^{(k)}$ bleibt das Produkt $H^{(k)} = J^{(k)} (J^{(k)})^T$ immer positiv definit. Die Rundungsfehler sind an sich kleiner.

Die Konsequenzen der Produktzerlegung von $H^{(k)}$ sollen noch genauer dargelegt werden. Die Gleichung (4.12) für $\Delta x^{(k)}$ basiert auf einer Approximation von $f(x^{(k)} + \Delta x^{(k)})$ der Form:

$$(4.18) \quad f(x^{(k)} + \Delta x^{(k)}) \approx f(x^{(k)}) + f'(x^{(k)})^T \Delta x^{(k)} + \frac{1}{2} (\Delta x^{(k)})^T (H^{(k)})^{-1} \Delta x^{(k)}$$

Es seien $s^{(k)}$ und $k_o^{(k)}$ zwei n -dimensionale Vektoren, für welche gelten soll:

$$(4.19) \quad \Delta x^{(k)} = J^{(k)} s^{(k)} \quad , \quad k_o^{(k)} = (J^{(k)})^T f'(x^{(k)})$$

Da $J^{(k)}$ eine Inverse $(J^{(k)})^{-1}$ hat, kann $(H^{(k)})^{-1}$ als

$$(4.20) \quad (H^{(k)})^{-1} = [(J^{(k)})^T]^{-1} (J^{(k)})^{-1}$$

geschrieben werden. Setzt man (4.19) und (4.20) in (4.18) ein, erhält man die Darstellung:

$$(4.21) \quad f(x^{(k)} + J^{(k)} s^{(k)}) \approx f(x^{(k)}) + (k_o^{(k)})^T s^{(k)} + \frac{1}{2} (s^{(k)})^T s^{(k)}$$

Die Ableitung von (4.21) nach s lässt sich schreiben als

$$(4.22) \quad (J^{(k)})^T f'(x^{(k)} + J^{(k)} s^{(k)}) \approx$$

$$(J^{(k)})^T [f'(x^{(k)}) + (H^{(k)})^{-1} J^{(k)} s^{(k)}] = k_o^{(k)} + s^{(k)}$$

Der Schritt zum Minimum der Approximation (4.18), ausgedrückt gemäss (4.21), d.h. der Shift des Davidon-Algorithmus, wird also zu

$$(4.23) \quad s^{(k)} = -k_o^{(k)}$$

Die Matrix $J^{(k)}$ kann demnach wie folgt interpretiert werden: Wir denken uns im Raume der Parameter im Punkt mit dem Koordinatenvektor $x^{(k)}$ ein weiteres Koordinatensystem angeheftet. In diesem habe der verschobene Punkt $x^{(k)} + \Delta x^{(k)}$ den Koordinatenvektor $s^{(k)}$ und ein Ausdruck der Form (4.18) gehe in den einfachen Ausdruck (4.21) über. $J^{(k)}$ vermittelt durch (4.19) die notwendige Koordinatentransformation.

4.3. Ergänzungen zu diesem Algorithmus

Der Algorithmus von Davidon wurde hauptsächlich in folgenden zwei Punkten ergänzt:

- 1) Verbesserung der Startmatrix. Eine Strukturverfeinerung läuft in mehreren Stufen ab, in welchen die Anzahl und Art der zu verfeinernden Parameter variiert. Die Matrix lässt sich darum nicht auf einfache Weise von einer Stufe auf die nächste übermitteln. Es ist somit zweckmässig, jedesmal mit einer frischen Startmatrix $J^{(0)}$ zu beginnen. Da jede Stufe in der Regel nur wenige Zyklen zur Verbesserung von $J^{(0)}$ umfasst, sollte $[J^{(0)} (J^{(0)})^T]^{-1}$ schon beim Start die Matrix der zweiten Ableitung gut annähern. Es konnte nun eine Startmatrix $J^{(0)}$ mit dieser gewünschten Eigenschaft gefunden werden, welche die besondere Gestalt von $f(x)$ berücksichtigt.
- 2) Der Vektor $s^{(k)}$ wurde analog zum Vorgehen in 3.4.3. einer Projektion unterworfen und das Verfahren zu dessen Reduktion im Falle $f(x^{(k)} + J^{(k)} s^{(k)}) \geq f(x^{(k)})$ erweitert.

4.3.1. Die Startmatrix $J^{(0)}$

Wie in 4.1.1. gezeigt wurde, gibt die Matrix N der Gleichung (4.11) eine gute Näherung für $f''(x)$. Es war daher naheliegend, $J^{(0)}$ entsprechend

$$(4.24) \quad [J^{(0)} (J^{(0)})^T]^{-1} = (H^{(0)})^{-1} = N(x^{(0)})$$

aus N am Startpunkt $x^{(0)}$ zu berechnen.

J wird folgendermassen aus N erhalten (zur Vereinfachung der Schreibweise lassen wir überall den Index (0) fallen): Die Niveauflächen der beiden Darstellungen (4.18) und (4.21) der quadratischen Approximation von $f(x)$,

$$(4.25) \quad \text{const.} = f(x) + f'(x)^T \Delta x + \frac{1}{2} \Delta x^T H^{-1} \Delta x$$

(mit $H^{-1} = N$) und

$$(4.26) \quad \text{const.} = f(x) + k_o^T s + \frac{1}{2} s^T s$$

sind im ersten Fall $(n-1)$ -dimensionale Ellipsoide in allgemeiner Lage und im zweiten $(n-1)$ -dimensionale Sphären. Der Uebergang von (4.25) nach (4.26) wird also durch eine Hauptachsentransformation bewirkt. Unter der Voraussetzung, dass N positiv definit ist und demnach n positive Eigenwerte hat, zu denen n orthogonale Eigenvektoren gefunden werden können, lässt sich aus N eine Diagonalmatrix Λ der Eigenwerte und eine orthogonale Matrix V , welche die orthonormierten Eigenvektoren als Kolonnen enthält, ermitteln. Für diese gilt:

$$(4.27) \quad N = V \Lambda V^T$$

Setzt man nun

$$(4.28) \quad J = V \Lambda^{-\frac{1}{2}},$$

so sieht man, dass

$$(4.29) \quad (J J^T)^{-1} = N$$

erfüllt ist.

Die Eigenwerte und Eigenvektoren werden im Computerprogramm mittels einer dazu geeigneten Bibliotheksroutine erhalten. (In der Entwicklungsphase geschah dies nach der klassischen Jacobi-Methode, wobei von SCHWARZ, RUTISHAUSER und STIEFEL (1972) angegebene, in FORTRAN übertragene Subroutinen zur Anwendung gelangten.) Bevor die reziproken Wurzeln der Eigenwerte in der Diagonalmatrix Λ berechnet werden, setzt man jene, die einen vorgegebenen Minimalwert unterschreiten, auf diesen Minimalwert.

4.3.2. Projektion und Reduktion des Shiftvektors $s^{(k)}$

$g'_{\max}(x^{(k)})$ bezeichne wieder den in 3.4.3. durch (3.28) definierten Gradienten an der Stelle $x^{(k)}$. $g'_{\max}(x^{(k)})$ muss analog zu $f'(x^{(k)})$ in einen Gradienten des s -Koordinatensystems transformiert werden:

$$(4.30) \quad \ell_{\max} = (J^{(k)})^T g'_{\max}(x^{(k)})$$

Wie in 3.4.3. wird der Gradient $\ell_{\max}$ auf den Winkel geprüft, den er mit dem aus (4.23) berechneten Shift $s^{(k)}$ einschliesst. Ist der Winkel grösser als 90° , wird $s^{(k)}$ nach

$$(4.31) \quad s_p^{(k)} = s^{(k)} - \frac{\ell_{\max} \ell_{\max}^T s^{(k)}}{\ell_{\max}^T \ell_{\max}}$$

projiziert.

In der nun folgenden Diskussion der Reduktion des Shiftvektors soll für $s^{(k)}$ (oder $s_p^{(k)}$, wenn projiziert wurde) zur Vereinfachung nur s geschrieben und s , da ja nur dieser variiert, als Betrag des Vektors verstanden werden. Wenn keine Projektion erfolgte, so ist wegen der positiven Definitheit von $J^{(k)}(J^{(k)})^T$ immer für genügend kleines $s \neq 0$ die Funktion abnehmend. Wurde projiziert, ist sie es natürlich für gewisse $\ell_{\max}$ nicht mehr. Dies soll dann auch den Algorithmus zum Stillstand bringen.

Die Länge des Shifts vor der Reduktion sei s_a . Es kann s_a als Minimumstelle einer quadratischen Approximation

$$(4.32) \quad f_{1,2}(s) = f_0 - \kappa s + \frac{s^2}{2}$$

aufgefasst werden. f_0 ist $f(x^{(k)})$ und κ gleich $|k_o^{(k)}|$, bzw. $|(k_o^{(k)})_p|$ im Sinne von (4.31)

Es ist

$$(4.33) \quad f_{1,2}(0) - f_{1,2}(s_a) = \frac{s_a^2}{2}$$

Ist $f(x)$ eine Funktion, die, wie im vorliegenden Fall von Kleinsten-Quadrate-Summen, überall positiv ist, dann darf s_a^2 bei tatsächlich quadratischem Verlauf nicht grösser als $2f_{1,2}(0) = 2f_0$ sein. Verläuft die wirkliche Kurve gemäss einer höheren Potenz als 2, ist ein grösserer Wert denkbar. Bevor überhaupt ein neuer Funktionswert berechnet wird, reduziert Davidon die Shiftlänge so, dass s_a^2 den Wert $4f_0$ nicht überschreitet. Ein auf diese Weise verkürzter Shiftvektor ergibt bei der anschliessenden Berechnung der Funktion meist einen Funktionswert kleiner als f_0 , womit zum nächsten Iterationszyklus übergegangen werden kann. Ist der Funktionswert nach ausgeführtem Shift grösser als f_0 , so soll nach Davidon der Shift so lange halbiert werden, bis ein kleinerer Funktionswert vorliegt.

Jede Reduktion mit ausgeführtem Shift benötigt eine Auswertung der Funktion und damit unter Umständen ein beträchtliches Mass an Rechenaufwand. Dies kann bei der Profilverfeinerungsmethode leicht der Fall sein. Es wurde daher nach einer Möglichkeit gesucht, einen Reduktionsfaktor q zu schätzen, der schneller als derjenige gleich 0.5 einen erniedrigten Funktionswert liefert.

Zu einem bestimmten Zeitpunkt im Ablauf der Reduktionen sei s_a auf αs_a verkleinert worden. Man kann dies immer in der Weise interpretieren, als hätte man das Minimum der quadratischen Approximation

$$(4.34) \quad f_{\alpha,2}(s) = f_0 - \alpha ks + \frac{s^2}{2} \quad (1 > \alpha > 0),$$

d.h.

$$(4.35) \quad f_{\alpha,2}(s) = f_0 - \alpha s_a s + \frac{s^2}{2}$$

bestimmt.

Es sei $f(\alpha s_a) \geq f_0$. Dies soll als die Folge davon verstanden werden, dass eine Approximation

$$(4.36) \quad f_{\alpha,n}(s) = f_0 - \alpha s_a s + \frac{s^n}{c}$$

an dieser Stelle besser geeignet ist. (n sei als Erfahrungswert gegeben, z.B. n=4; c ist unbekannt.) Setzt man αs_a in (4.35) ein, bildet die Differenz der Funktionswerte und nähert in geeigneter Weise, so dass im Ausdruck nur die unmittelbar gegebenen Grössen f_0 und $f_{\alpha,n}(\alpha s_a)$ vorkommen, ergibt sich

$$(4.37) \quad f_{\alpha,n}(\alpha s_a) - f_{\alpha,2}(\alpha s_a) = \frac{(\alpha s_a)^n}{c} - \frac{(\alpha s_a)^2}{2}$$

$$\approx f_{\alpha,n}(\alpha s_a) - \frac{1}{2} f_0$$

Die Stelle des Minimums von (4.36) werde mit $q\alpha s_a$ bezeichnet. Es ist

$$(4.38) \quad q\alpha s_a = \left(\frac{c}{n} \alpha s_a \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

Kombination von (4.37) und (4.38) und die Forderung, dass in jedem Fall mindestens halbiert werden soll, ergibt schliesslich den Reduktionsfaktor

$$(4.39) \quad q = \min \left(0.5, \left[\frac{\frac{2}{n} \frac{(\alpha s_a)^2}{2f_{\alpha,n}(\alpha s_a) - f_0 + (\alpha s_a)^2}}{1} \right]^{\frac{1}{n-1}} \right)$$

Die Anzahl möglicher wiederholter Reduktionen wird im Programm auf eine Maximalzahl begrenzt (hier gleich 3 gewählt).

4.4. Diskussion

Das in 4.1.1. beschriebene Verfahren nach Gauss-Newton, bei dem der Shift $\Delta x^{(k)}$ aus dem Normal-Gleichungssystem

$f'(x^{(k)}) + N\Delta x^{(k)} = 0$ berechnet wird, ist in der Kristallographie allgemein üblich (LARSON, 1980; ROLLET, 1970). Dessen Vorteile sind der relativ kleine Speicherplatzbedarf der symmetrischen $(n \times n)$ -Matrix N und der ebenfalls verhältnismässig kleine Aufwand an Rechenoperationen. Es kann leicht gezeigt werden, dass $\Delta x^{(k)}$ die Länge des Residuenvektors $b + A\Delta x^{(k)}$ minimalisiert, mit $A^T b = f'(x^{(k)})$ und $A^T A = N$. Andere Kleinste-Quadrate-Verfahren berechnen nun $\Delta x^{(k)}$ direkt mittels der $(m \times n)$ -Matrix A und dem m -Vektor b , indem sie A in bestimmte Faktoren zerlegen (vergl. LAWSON & HANSON, 1974; SCHWARZ, RUTISHAUSER & STIEFEL, 1972). Mit diesen Verfahren kann eine höhere Genauigkeit und eine bessere numerische Stabilität erreicht werden als mit der Methode der Normalgleichungen. Auch lassen sich Fälle mit $m < n$ behandeln. Ein typisches Verfahren dieser Art ist die Dreieckszerlegung nach Householder. Der Speicherplatzbedarf kann hier bei geeigneter Programmierung durchaus in der Grössenordnung desjenigen der Normalgleichungs-Methode gehalten werden. Jedoch beträgt die Anzahl wesentlicher Rechenoperationen für grosse m und n etwa $mn^2 - n^3/3$. Da im Falle der Profilverfeinerung m bedeutend grösser als n ist, übersteigt diese Anzahl die entsprechende des Gauss-Verfahrens beträchtlich. Aus diesem Grund wurde nicht weiter auf jene Möglichkeiten eingegangen.

Der besprochene Variable-Metrik-Algorithmus benötigt pro Iterationszyklus ($k > 0$) für grosse n etwa $4n^2$ Multiplikationen (DAVIDON, 1975) bei n^2 Speicherplätzen für die Matrix. Der Aufwand zur Bereitstellung der Ableitungen wird dabei nicht berücksichtigt. Bei der im X-RAY-System (STEWART et al., 1970) verwendeten Inversion nach BUSING & LEVI (1962) sind es entsprechend $n^3/2$ Multiplikationen und $n(n+3)/2$ Speicherplätze. Für eine mittlere Strukturbestimmung mit z.B. 50 Variablen ergeben sich für den Variablen-Metrik-Algorithmus nur rund 10000 signifikante Operationen gegenüber 62500 bei der herkömmlichen Inversion. Die entsprechenden Zahlen für den Speicherplatzbedarf der Matrix betragen

dagegen 2500 und 1325 Worte. Der grössere Aufwand an Speicherplatz beim Variablen-Metrik-Verfahren scheint aber mehr als wettgemacht durch die geringere Zahl an Operationen. Bei Unterteilung der Matrix in Blöcke verringert sich sowohl der Unterschied in der Anzahl signifikanter Operationen als auch der Speicherplätze.

Erste praktische Erfahrungen mit dem Algorithmus konnten mit einem Versuchsprogramm auf der Basis des Programmes DLS-76 gemacht werden. Dort zeigte sich u.a., dass die Wahl der Startmatrix die Konvergenzgeschwindigkeit entscheidend beeinflusst (theoretisch könnte man ja auch mit der Einheitsmatrix starten). In den meisten Iterationszyklen war ferner die Länge des Shiftvektors schon beim ersten Test auf den Funktionswert richtig, so dass ohne Reduktion die nächste Iteration erfolgen konnte. Es ist daher gerechtfertigt, gleich mit der Funktion die Ableitungen zu berechnen. Programm DLS-76 erlaubt es, von gewürfelten Startkoordinaten auszugehen. Im Verlaufe der Entwicklungsarbeiten am erwähnten Versuchsprogramm wurde in einem Würfelversuch der Davidon-Algorithmus mit dem im DLS-76 bereits bestehenden Gauss-Newton-Algorithmus mit Inversion nach BUSING & LEVY (1962) verglichen. Während mit dem ersteren Konvergenz erzielt werden konnte, gelang dies mit dem anderen, herkömmlichen Verfahren nicht.

Es schien daher erfolgversprechend, dieses Verfahren in der Profilverfeinerung anzuwenden. Das geschieht in dem im nächsten Kapitel kurz zu besprechenden Programmsystem.

5. DAS PROGRAMMSYSTEM ZUR STRUKTURVERFEINERUNG NACH DER PROFILE-FITTING-METHODE

Die in den vorangehenden Kapiteln dargelegten Methoden verbessern die Strukturverfeinerung mit Pulverdaten in den entscheidenden Punkten. Jede könnte schon für sich allein in einem der bestehenden Verfeinerungsprogrammen (RIETVELD, 1969; WILES & YOUNG, 1981) angewendet werden. Jedoch um möglichst wirkungsvoll zu sein, entschlossen wir uns zum Aufbau eines ganzen Programmsystems, das die verschiedenen Verbesserungen in sich vereinigt.

Erste erfolgreiche Vorversuche, die röntgenographischen Daten durch geometrische zu ergänzen, wurden mit einer Erweiterung des für die Pulvermethode adaptierten Programms ORFLS (BUSING, MARTIN & LEVY, 1967), das integrierte Intensitäten verfeinert, gemacht. Die Methode wurde bei der Verfeinerung des synthetischen Zeoliths TMA-EAB angewandt (GRONER, 1979; MEIER & GRONER, 1981). Ebenfalls auf Teilen dieses Programmes aufbauend, wurde darauf ein Profilverfeinerungsprogramm entwickelt (BAERLOCHER & HEPP, 1980). Dabei gelangte das im Abschnitt 2.6 erwähnte, auf zwei Polynomen basierende, Standardlinienprofil zur Anwendung. In der Form von zusätzlichen Beobachtungen und von Restriktionen wurden Erwartungswerte und Schranken von Abständen, Winkeln und Koordinaten in der Verfeinerung mitverwendet. Im Gegensatz zur nun angewandten Methode der Straf-Funktion wurden die Restriktionen mit einer Projektionsmethode, vergleichbar mit jener von DAVIES (1968), behandelt. Die Minimalisierung erfolgte mit dem Variablen-Metrik-Algorithmus nach Davidon, Fletcher und Powell (FLETCHER & POWELL, 1963).

Um jedoch auch Strukturen mit einer grossen Anzahl Parametern möglichst effizient verfeinern zu können, entschlossen wir uns bald, als Grundlage das auf dem Gebiet der Einkristalldaten bewährte X-RAY-Programmsystem (STEWART et al., 1970) zu verwenden. Es kann damit von den besonderen Vorteilen dieses Systems (binäres Datenfile, variable Speicher-

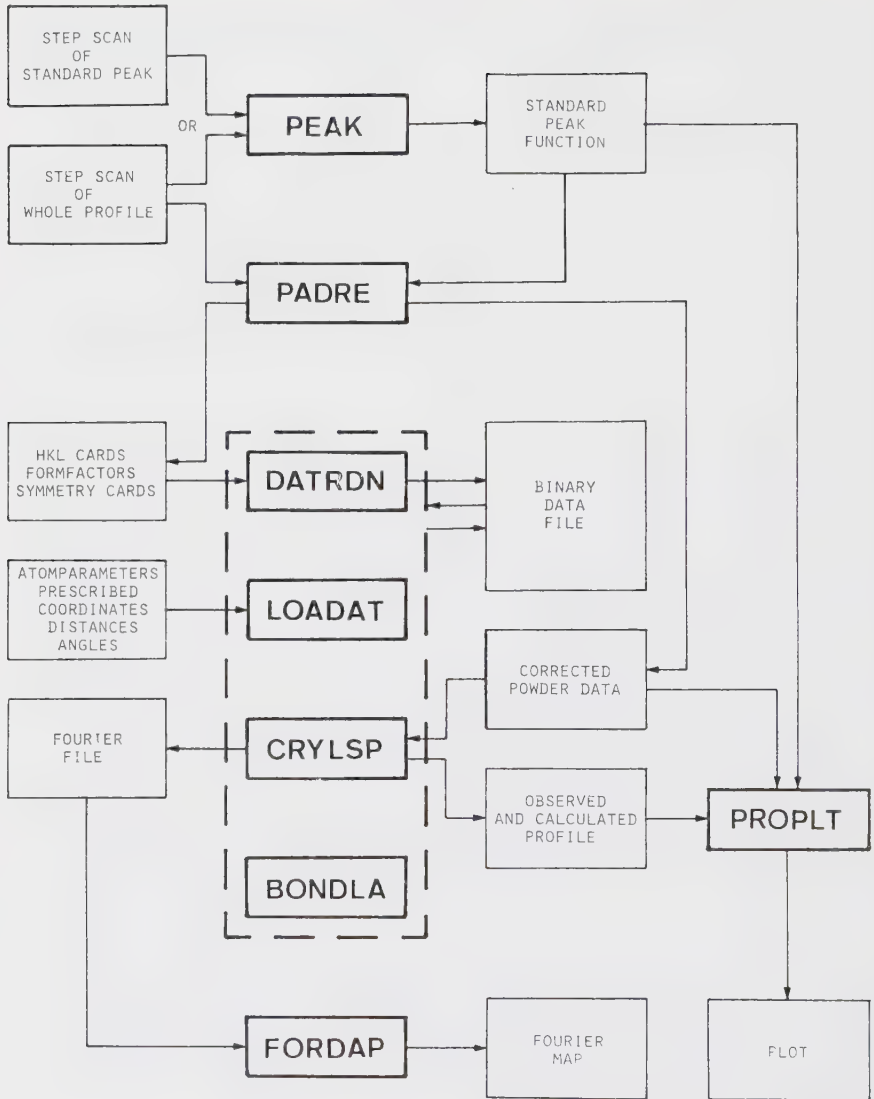


Fig. 5.1 Schematischer Aufbau des Programmsystems zur Profilverfeinerung

platzbelegung usw.) profitiert werden. Zudem stehen auch bereits die zugehörigen Hilfs- und Auswerteprogramme zur Verfügung. Der Aufbau des Programmsystems für die Profilverfeinerung mit Pulverdaten auf der Basis des X-RAY-Systems wurde und wird hauptsächlich von Ch. Bärlocher durchgeführt.

5.1. Aufbau des Systems

Fig. 5.1 gibt eine Uebersicht über die einzelnen Programme und die von diesen benutzten und erzeugten Datenquellen und Files. Der durch eine gestrichelte Linie umrahmte Bereich umfasst Programme, die vom X-RAY-System übernommen sind. Diese erfüllen teilweise noch gleiche oder ähnliche Funktionen wie dort. Hier sollen vorallem die Erweiterungen im Hinblick auf die Profilverfeinerung diskutiert werden.

PEAK: Mittels der (untergrundkorrigierten) Stepscan-Daten einer speziell zu diesem Zweck gemessenen oder einer aus dem Diffraktogramm ausgewählten isolierten Linie wird die Standard-Linienprofilfunktion nebst ihren Ableitungen berechnet (siehe Kapitel 2.4.1.).

PADRE bestimmt unter Verwendung der gespeicherten Werte des Standardprofils die 2θ -Abhängigkeiten von Halbwertsbreite und Asymmetrieparameter aus dem Diffraktogramm. Vom letzteren wird der Untergrund abgezogen und ein binäres Profil-File erstellt. Aufgrund der vorliegenden Raumgruppe werden für alle Reflexe HKL-Karten erzeugt, mit den zugehörigen Werten von 2θ , Halbwertsbreite, Asymmetrieparameter, Lp-Faktor usw.

DATRDN baut das binäre Datenfile auf mittels kristallographischer Information (Symmetrietransformationen, Formfaktoren etc.) und jener auf den HKL-Karten. Die Formfaktoren werden interpoliert und für alle Reflexe die "symmetry directors" erzeugt.

LOADAT: Durch dieses Programm werden die Atome zugeladen unter selbständiger Berücksichtigung eventueller spezieller

Positionen. Geometrische "Beobachtungen" (soft constraints) und Schranken (boundary constraints) werden eingelesen. Symmetrisch äquivalente Gleichungen scheidet das Programm aus. Innere Ableitungen der Gleichungen, welche während der Verfeinerung unverändert bleiben, werden vorausberechnet.

CRYLSP ist das Least-squares-Programm des Systems. Alle ursprünglichen Funktionen wurden beibehalten (z.B. Möglichkeit der Verfeinerung von Röntgen- als auch Neutronendaten, von Strukturparametern einzelner Atome und/oder Gruppen, wie auch von isotropen und/oder anisotropen Temperaturfaktoren usw.). Neu werden neben Gitterkonstanten die Profilparameter (d.h. 2 θ -Nullpunkt und lineare Korrekturen für H und A) verfeinert und unter Verwendung der von PEAK gelieferten Funktion das Profil berechnet. Es werden die geometrischen Daten (soft constraints und boundary constraints) zu den beobachteten Zählraten des Profils hinzugenommen. Zur besseren Ausnützung des Speicherplatzes wurde die bestehende Overlay-Struktur des Programms beibehalten und durch 2 neue Overlays erweitert (für die Verarbeitung der soft constraints bezw. Anwendung des Davidon-Algorithmus). Zur Kontrolle der Verfeinerung werden das beobachtete und das berechnete Profil auf ein File geschrieben, welches von PROPLT gelesen werden kann. Für die Berechnung von Fourierkarten kann ein Fourierfile erzeugt werden. In der jetzigen Form des Programms erfolgt die Minimalisierung durch das Gauss-Newton-Verfahren mit Inversion nach Busing und Levy. Ein Ausbau zur alternativen Benützung des Davidon-Algorithmus ist gegenwärtig im Gange.

BONDLA berechnet Bindungsabstände und Valenzwinkel (unverändert übernommen).

FORDAP erzeugt mittels dem von CRYLSP gelieferten File Fourierkarten. Aus programmtechnischen Gründen (Speicherplatzbedarf im CRYLSP würde wegen der überlappenden Linien zu gross) wird nicht das Fourierprogramm des X-RAY-Systems verwendet.

PROPLT erzeugt einfache oder mehrfache Plots der verschiedenen Profile ausgehend von codierten oder binären Files.

5.2. Beispiele

5.2.1. Testbeispiel: Verfeinerung eines simulierten Profils

Edingtonit ist ein natürlicher Barium-Zeolith mit der idealisierten Zusammensetzung $\text{Ba}_2\text{Al}_4\text{Si}_6\text{O}_{20} \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (TAYLOR & JACKSON, 1933). Dessen Struktur wurde von HEPP (1976, nicht publiziert) und GALLI (1976) in der Raumgruppe $P2_12_12$ neu verfeinert. Als Zellkonstanten werden angegeben: $a = 9.550 \text{ \AA}$, $b = 9.665 \text{ \AA}$ und $c = 6.523 \text{ \AA}$. In der asymmetrischen Einheit befinden sich 2 Si, 1 Al, 5 O, 1 Ba und 2 H_2O .

Mit dem Programm von SMITH (1968) zur Simulation von Pulverdiffraktogrammen wurde von der Struktur ein künstliches Profil für Cu-K_{α_1} -Strahlung im Bereich von 10° bis 90° 2θ mit Schrittweite 0.02° erzeugt. Als Linienprofil diente eine Lorentzkurve mit 0.08° Halbwertsbreite bei 40° und einem Wirkungsbereich eines Peaks von 10 Halbwertsbreiten.

Ausgehend von diesem simulierten Profil wurde eine Strukturverfeinerung mit dem neuen Programmsystem durchgeführt. Zur Berechnung des Standardprofils diente die Linie des 220-Reflexes bei 26.239° . Der ungewichtete Profil-R-Wert für die vom Programm PEAK erzeugte Kurve betrug 0.026. Dieser vielleicht etwas überraschend hohe Wert für das Ausgleichen einer idealen Lorentzkurve rührt daher, dass die vom Programm PEAK berechnete Kurve dem extrem scharfen Maximum, wie man es im Realfall nicht antrifft, nicht exakt folgte.

Für die Verfeinerung der total 50 Parameter standen 3093 Beobachtungen zur Verfügung, denen 223 Reflexe zugrunde lagen. Ausgehend von groben Startkoordinaten für alle Atome und Moleküle wurden zunächst mittels der soft constraints

für die Gerüstatome ideale Startkoordinaten berechnet (Distance and Angle Least Squares, DALS). Danach wurden die Profilparameter inklusive Zellkonstanten möglichst gut angepasst. Am Ende der anschliessenden Verfeinerung mit abwechselnder Berücksichtigung aller Parameter ergeben sich folgende R-Werte:

F	0.010
I	0.017
Profil-Zählraten, ungewichtet	0.036
Profil-Zählraten, gewichtet	0.015

Diese erstaunlich tiefen R-Werte ergeben sich natürlich dadurch, dass die Fehler in den Zählraten nur durch Aufrunden auf ganze Zahlen zustande kommen (Dies entspricht mittleren statistischen Schwankungen von 1-2% der Maximalwerte der kleinen Peaks.).

In Fig. 5.2 ist ein Ausschnitt des vorgegebenen simulierten Profils, des verfeinerten und der Differenz der beiden dargestellt. Man findet eine sehr gute Uebereinstimmung vor.

In Tab. 2 sind für 3 typische Atome die bei der Simulation vorgegebenen und die verfeinerten Parameter, sowie deren Unterschiede und die vom Programm geschätzten Standardabweichungen aufgeführt.

Vergleicht man die zwei letzten Kolonnen von Tabelle 2 miteinander, so stellt man fest, dass die Parameterdifferenzen z.B. 3 Mal im Betrag etwa das 2-fache und 3 Mal etwa das 3-fache der geschätzten Standardabweichungen annehmen. Dieses unerwartet häufige Auftreten von, statistisch gesehen, ziemlich unwahrscheinlichen Werten lässt vermuten, dass die geschätzten Standardabweichungen, welche nach der bekannten Formel

$$(5.1) \quad \tau_{x_j}^2 = \frac{\sum_{i=1}^m w_i (y_i^O - y_i^C)^2}{m - n} N_{jj}^{-1}$$



Fig. 5.2 Simuliertes und verfeinertes Beugungsprofil von Edingtonit. Darunter ist die Differenz aufgetragen.

TABELLE 2. Parameter dreier typischer Atome

Atom	Pos.	bei der Simulation vorgegeben	verfeinert	Differenz 1)	geschätzte Standard- abweichung 1)
Ba	2 b 2				
	x	1/2	1/2		
	y	0	0		
	z	0.36954	0.36980	-26	8
	u	1.00	1.07	-7	2
Si(2)	4 c 1				
	x	0.17909	0.17925	-16	32
	y	-0.08751	-0.08767	16	25
	z	0.61627	0.61676	-49	62
	u	0.40	0.23	17	10
O(1)	4 c 1				
	x	0.03762	0.03869	-107	58
	y	0.12951	0.13051	-100	45
	z	0.12607	0.12503	104	110
	u	4.00	4.58	-58	20

1) In Einheiten der letzten Stelle

berechnet wurden, etwas zu klein sind. (Anstelle der inversen Normalmatrix N^{-1} wird im Falle des Davidon-Verfahrens JJ^T mit J vom letzten Zyklus genommen.) Auf die Tatsache, dass die Rietveldmethode in manchen Fällen zu kleine Standardabweichungen liefert, wurde von SAKATA & COOPER (1979) aufmerksam gemacht. Die Autoren weisen u.a. darauf hin, dass hinsichtlich der Strukturparameter die einzelnen Zählraten y_i^0 , welche zu einer gegebenen Linie gehören, nicht als unabhängig angesehen werden dürfen. Wie YOUNG (1980) bemerkt, ist die Anzahl m der y_i^0 in der Regel ziemlich grösser

als die Anzahl der im Gegensatz dazu unabhängigen Struktur-
faktoren. Es erklärt damit die zu kleinen $\sigma_{x_j}^2$. Vom prakti-
schen Standpunkt aus gesehen, ist es wohl am zweckmässigsten,
die Zahl m-n im Nenner von (5.1) durch eine geeignete klei-
nere zu ersetzen, wie das Young im Prinzip ja vorschlägt.

In Wahrheit liegen aber m Beobachtungen (und nicht wenig-
er) vor, und zumindest theoretische Untersuchungen haben
von diesen auszugehen. Diese Beobachtungen sind nicht unab-
hängig, d.h. deren Kovarianzen nicht null. Also ist die
Kleinste-Quadrate-Summe mit der Inversen der nichtdiagonalen
Kovarianzmatrix zu gewichten, was u.a. bedeutet, dass in
der Summe zusätzlich gemischte Produkte auftreten. Als
grundlegendes Problem stellt sich hier aber die Frage nach
den Werten der Kovarianzen. Möglicherweise lässt sich auf-
grund des funktionellen Zusammenhangs der Zählraten im
Profil und der Art der Ueberlappungen eine Beziehung zur
Berechnung derselben herleiten.

Zusammenfassend kann aber trotzdem gesagt werden, dass
die Profile-Fitting-Methode neben sehr genauen Gitterkon-
stanten (MACKIE & YOUNG, 1975) auch recht gute Struktur-
parameter liefert. So betrugen die Fehler z.B. der Si-O
Abstände etwa 0.01 Å. Voraussetzung ist aber natürlich die
Messung von guten Röntgendaten.

5.2.2. Anwendung von geometrischer Information in einem praktischen Fall

Die Struktur des synthetischen Zeoliths K^{ex} -EAB bei
350° C wurde von KELLER (1981) in der Raumgruppe $P6_3/mmc$
verfeinert. Es lag hier ein relativ schlechter Datensatz vor.
Durch die Gitterkonstantenänderungen beim Erhitzen waren die
Kristallite stark verkleinert worden, was ziemlich Linien-
verbreiterung und damit eine geringere Auflösung zur Folge
hatte. Eine Verfeinerung der Parameter der 10 Atome in der
asymmetrischen Einheit mittels der Profildaten allein (8°
bis 65° 2 θ , 2622 Beobachtungen, 142 Reflexe) führte zu

offensichtlich falschen Abständen. Anhand dieses Datensatzes wurde nun die Wirkung geometrischer Information untersucht.

Ausgehend von der unmittelbaren Umgebung des Minimums wurden die 17 positionellen Parameter der Gerüstatome (2 T (T = Si, Al), 5 O) freigegeben. Durch soft constraints (6 T-O Abstände, 10 O-T-O Winkel, 5 T-O-T Winkel) konnten mit verschieden starkem Einfluss Werte für die T-O Abstände von 1.64 Å und Winkelwerte von 109.5° bzw. 145° als zusätzliche Daten miteinbezogen werden. Ferner wurden in der Form von boundary constraints Schranken von 1.5 Å und 1.8 Å, 105° und 115° , bzw. 120° und 170° vorgeschrieben. Für die Minimalisierung stand zu diesem Zeitpunkt nur das Gauss-verfahren zur Verfügung.

Bei einer ersten Verfeinerung mit Schranken allein konnte festgestellt werden, dass das Programm die Korrekturen der Koordinaten ausserhalb der Schranken liegender Atome entsprechend den theoretischen Erwartungen ausführte. Pro Zyklus wurden im wesentlichen jene Abstände und Winkel in die vorgeschriebenen Bereiche zurückgebracht oder in Richtung derselben verändert, die zuvor am stärksten ausserhalb dieser lagen. Dabei wurden aber relativ häufig andernorts Bereiche überschritten. Dies ist wohl auf die flache Form des Minimums zurückzuführen. Abhilfe könnte man hier vielleicht durch Reduktion des Shifts mit einem empirisch bestimmten Dämpfungsfaktor schaffen. In einem weiteren Schritt wäre es unter Umständen lohnenswert, nach einer rationellen Methode zu suchen, mittels der die Shiftbegrenzung durch das Programm ausgeführt würde.

In weiteren Verfeinerungen mit den gleichen Startkoordinaten wurden die soft constraints mit verschieden grossem Gewichtungsfaktor hinzugefügt. Schon ein relativ kleiner Faktor hatte eine deutliche Wirkung auf die Werte der Abstände und Winkel zur Folge. Bei einem Anteil der soft constraints von 0.4 Promillen der gesamten Kleinste-Quadrate-Summe traten in der über 8 Zyklen erstreckten Verfeinerung unter den

total 21 Abständen und Winkel in den schlimmsten Fällen noch Bereichsüberschreitungen bei 2 Abständen auf. Diese betrugen nie mehr als ein Drittel der zulässigen Abweichungen und wurden jeweils prompt korrigiert. Als jedoch der Anteil der soft constraints auf 0.4 Prozent der Gesamtsumme erhöht wurde, blieben vom dritten Zyklus der Verfeinerung weg stets alle Abstände und Winkel innerhalb der vorgeschriebenen Schranken.

Der beobachtete stabilisierende Effekt der soft constraints kann durch das nun ausgeprägter gemachte Minimum erklärt werden. Es ist jedoch erstaunlich, mit welchem kleinem Gewicht diese Wirkung erzielt wird.

Der Anteil der boundary constraints betrug bei der ersten Verfeinerung, d.h. im schlimmsten Falle, ca. 10 Prozent der Gesamtsumme. Es zeigte sich also auch hier, dass durch den Einbezug von geometrischen Daten keine unzulässige Belastung der Matrix zu befürchten ist.

6. ANHANG

6.1. Bestimmung des Parameters a in $t(2\theta)$

An der Stelle $2\theta_{i_1}$ befinde sich der erste Wert $y^o(2\theta_i)$ mit $2\theta_i > 2\theta^{(k)} - \delta$. Zur Bestimmung von a sollen Daten von $2\theta_{i_1}$ bis $2\theta_{i_3}$ berücksichtigt werden. Abhängig von der Kurvenkrümmung folgen sich die Werte von $y^o(2\theta_i)$ verschieden dicht. $2\theta_{i_3}$ wird so gewählt, dass zudem die Differenz $2\theta_{i_3} - 2\theta_{i_1}$ linear mit $|y''(2\theta^{(k)})|$ abnimmt. Die Anzahl berücksichtigter Datenpunkte variiert dadurch mit $2\theta^{(k)}$, ist aber meistens recht gross (5 bis 50).

Um eine Kurve zu erhalten, die sich möglichst gut an die Datenpunkte anschmiegt, berücksichtigen wir neben den Abweichungen in der y -Richtung auch die in der 2θ -Richtung. Das ist nur sinnvoll im Bereich, wo sich die $y^o(2\theta_i)$ streng monoton mit $2\theta_i$ ändern. Unter der Annahme, dass $2\theta^{(k)}$ überhaupt in diesem Bereich liegt, sei $2\theta_{i_2}$ definiert als der letzte $2\theta_i$ -Wert darin mit $2\theta_{i_1} \leq 2\theta_{i_3}$. Für $2\theta_{i_1} \leq 2\theta_i \leq 2\theta_{i_2}$ bestimmen wir "beobachtete" 2θ -Werte t_i^o , indem wir durch lineare Interpolation an der Kurve $y_k(2\theta)$ den 2θ -Wert t_i^o ermitteln, für den gilt (Fig. 2.2.):

$$(6.1) \quad y_k(t_i^o) = y^o(2\theta_i)$$

Der Parameter a , der im folgenden noch gewissen aus (2.25) und (2.26) sich ergebenden Restriktionen genügen muss, soll als gewichtetes Mittel

$$(6.2) \quad a = w a_y + (1-w) a_t$$

zweier Parameter a_y und a_t geschrieben werden. a_y und a_t ergeben sich aus den zwei Gleichungen:

$$(6.3) \quad \frac{d}{da_y} \sum_{i=i_1}^{i_3} w_i [y^o(2\theta_i) - y_k(2\theta_i + a_y(2\theta_i - 2\theta^{(k)}))]^2 = 0$$

und

$$(6.4) \quad \frac{d}{da_t} \sum_{i=i_1}^{i_2} w_i [t_i^o - (2\theta_i + a_t(2\theta_i - 2\theta^{(k)}))]^2 = 0$$

für einen Ausgleich sowohl in y- als auch in 2θ -Richtung. w ist gleich 1, wenn die Summe (6.4) nicht ausgeführt werden kann, und nimmt andernfalls linear in $|y'(2\theta^{(k)})|$ bis auf 0 ab.

In (6.3) und (6.4) wird für alle $2\theta_i$ eine Funktion $t(2\theta_i) = 2\theta_i + a(2\theta_i - 2\theta^{(k)})$ angenommen, eine Vereinfachung, die hier durchaus als statthaft erscheint. Für die Gewichte w_i der einzelnen Residuenquadrate gelangt eine empirisch gefundene Formel der folgenden Art zur Anwendung:

$$(6.5) \quad w_i = \begin{cases} y^o(2\theta_i) + \epsilon y_{\max}^o & (y^o(2\theta_i) > 0) \\ \epsilon y_{\max}^o & (\text{sonst}) \end{cases}$$

(ϵ hier = 10^{-2} gewählt)

Die Gewichte, die hier verwendet werden, sind genähert umgekehrt proportional zu denen, die man aus der Poisson-Statistik erhält. Unser Ziel ist es jedoch, die Gestalt eines Linienprofils auch in der relativ wenig Datenpunkte aufweisenden Umgebung des Maximums möglichst gut wiederzugeben. Dabei setzen wir natürlich voraus, dass die Qualität der Daten ein solches Vorgehen rechtfertigt. Aus (6.3) und (6.4) erhält man nach einiger Rechnung:

$$(6.6) \quad a_y = \frac{\sum_{i=i_1}^{i_3} w_i [y^o(2\theta_i) - y_k(2\theta_i)] (2\theta_i - 2\theta^{(k)}) y'_k(2\theta_i)}{\sum_{i=i_1}^{i_3} w_i [(2\theta_i - 2\theta^{(k)}) y'_k(2\theta_i)]^2}$$

und

$$(6.7) \quad a_t = \frac{\sum_{i=i_1}^{i_2} w_i (t_i^o - 2\theta_i) (2\theta_i - 2\theta^{(k)})}{\sum_{i=i_1}^{i_2} w_i (2\theta_i - 2\theta^{(k)})^2}$$

Nach (2.28) ist der Wert der neuen Kurve y_{k+1} an der Stelle 2θ gleich dem der alten y_k bei $t(2\theta)$. $t(2\theta)$ hängt nach (2.29) von $a = wa_y + (1-w)a_t$ ab. Die Bedingungen (2.25) und (2.26), die wir an $y_{k+1}(2\theta)$ stellen, schränken also die Schar der möglichen Funktionen $t(2\theta)$ und damit den Bereich von a ein.

Solange $t(2\theta)$ innerhalb der Grenzen $2\theta_c$ und $2\theta_d$ bleibt, ist $y_{k+1}(2\theta) = y_k(t(2\theta))$ für jedes a positiv. Ueberschreitet hier $t(2\theta)$ die obere Grenze $2\theta_d$, muss in geeigneter Weise extrapoliert werden. Da diese Werte $y_k^{\text{ex}}(t(2\theta))$ verhältnismässig klein sind, gehen wir von der Formel (2.27) der Startkurve aus und nehmen eine mögliche lineare Verformung $e_\ell \cdot 2\theta - f_\ell$ der 2θ -Achse an:

$$(6.8) \quad y_k^{\text{ex}}(t(2\theta)) = \frac{y_{\max}^o}{1 + \left| \frac{e_\ell \cdot t(2\theta) - f_\ell}{c_\ell} \right|^{d_\ell}} \quad \begin{array}{l} (t(2\theta) > 2\theta_d : \ell=1) \\ t(2\theta) < 2\theta_c : \ell=2 \end{array}$$

e_1 und f_1 (analog e_2 und f_2 bei $2\theta^{(k)} < 2\theta_{\max}$) werden aus den Werten von $y_k(2\theta)$ bei $2\theta_d$ und einer benachbarten Stelle bestimmt.

Für die erste Ableitung erhält man

$$(6.9) \quad y'_{k+1}(2\theta) = y'_k(t(2\theta)) \cdot t'(2\theta)$$

Da bei der Deformation von Typ 1 die Position von $2\theta_{\max}$ nicht verändert wird, muss nach (2.26) $y'_{k+1}(2\theta)$ überall das gleiche Vorzeichen wie $y'_k(2\theta)$ haben, und ebenso das gleiche wie $y'_k(t(2\theta))$. Das heisst, $t'(2\theta)$ muss positiv sein. Es ist nach (2.29)

$$(6.10) \quad t'(2\theta) = \begin{cases} 1 & (2\theta < 2\theta^{(k)} - \delta) \\ 1 + 3a_3 \xi^2 + 4a_4 \xi^3 & (2\theta^{(k)} - \delta \leq 2\theta \leq 2\theta^{(k)} + \delta) \\ 1+a & (2\theta > 2\theta^{(k)} + \delta) \end{cases}$$

$$\xi = 2\theta - 2\theta^{(k)} + \delta, \quad a_3 = \frac{a}{4\delta^2}, \quad a_4 = -\frac{a}{16\delta^3}$$

$t'(2\theta)$ geht monoton von 1 nach $1+a$ über, d.h. wir müssen nur verlangen, dass $1+a$ positiv ist. Dies führt zur Einschränkung:

$$(6.11) \quad a > -1$$

Die zweite Ableitung lautet:

$$(6.12) \quad y''_{k+1}(2\theta) = y''_k(t(2\theta)) [t'(2\theta)]^2 + y'_k(t(2\theta)) \cdot t''(2\theta)$$

Im Bereich $2\theta_{\max} < 2\theta < 2\theta_d$ soll $y_{k+1}(2\theta)$ genau eine Nullstelle haben. Diese soll in einer gewissen kleinen Umgebung der Stelle 2θ liegen dürfen, wo $y''_k(t(2\theta))$ null ist. Wir erreichen dies, wenn wir verlangen:

$$(6.13) \quad y''_{k+1}(2\theta) - y''_k(t(2\theta)) \begin{cases} > -y''_k(t(2\theta)) & (y''_k(t(2\theta)) > \epsilon) \\ < -y''_k(t(2\theta)) & (y''_k(t(2\theta)) < -\epsilon) \end{cases}$$

(ϵ eine kleine positive Zahl, hier $\epsilon = 10^{-4} |y''_k|_{\max}$)

Dies ist äquivalent zu

$$(6.14) \quad \frac{y_{k+1}''(2\theta) - y_k''(t(2\theta))}{y_k''(t(2\theta))} > -1$$

oder unter Verwendung von (6.12) zu

$$(6.15) \quad [t'(2\theta)]^2 - 1 + \frac{y_k'(t(2\theta)) \cdot t''(2\theta)}{y_k''(t(2\theta))} > -1$$

$$\text{für } |y_k''(t(2\theta))| > \varepsilon$$

Für $t''(2\theta)$ erhalten wir aus (6.10)

$$(6.16) \quad t''(2\theta) = \begin{cases} 0 & (2\theta < 2\theta^{(k)} - \delta) \\ 6a_3\xi + 12a_4\xi^2 & (2\theta^{(k)} - \delta \leq 2\theta \leq 2\theta^{(k)} + \delta) \\ 0 & (2\theta > 2\theta^{(k)} + \delta) \end{cases}$$

Wie bezeichnen die linke Seite von (6.15) mit L.

- a) Für $2\theta > 2\theta^{(k)} - \delta$ ist nach (6.10) und (6.16) $t'(2\theta) = 1$ und $t''(2\theta) = 0$, also $L = 0$ und (6.15) somit erfüllt.
- b) Für $2\theta > 2\theta^{(k)} + \delta$ wird $L = 2a + a^2$. Dies führt zur Bedingung

$$(6.17) \quad a \neq -1,$$

welche schon durch (6.11) erfüllt wird.

- c) Für $2\theta^{(k)} - \delta \leq 2\theta \leq 2\theta^{(k)} + \delta$ wird $t'(2\theta)$ und $t''(2\theta)$ aus (6.10) und (6.16) in (6.15) eingesetzt und man erhält:

$$(6.18) \quad L = (1 + 3a_3\xi^2 + 4a_4\xi^3)^2 - 1$$

$$+ \frac{y'_k(t(2\theta)) \cdot (6a_3\xi + 12a_4\xi^2)}{y''(t(2\theta))}$$

L ist also als Funktion von a von der Form:

$$(6.19) \quad L = c_1^2 a^2 + (2c_1 + c_2 \frac{y'_k(a)}{y''_k(a)}) a$$

Für $a = 0$ ist also $L = 0$ und für kleine a verhält sich L angenähert quadratisch, da $y'_k(a)$ und $y''_k(a)$ dann nicht stark variieren. Die Bedingung $L > -1$ ist somit für ein a von genügend kleinem Betrag immer erfüllt. Im Programm wird der auf (6.11) geprüfte Wert von a aus (6.2) zusammen mit den anderen Grössen in (6.18) in den Ausdruck für L eingesetzt. Dies geschieht an allen Stützwerten $2\theta_i$ im Bereich $2\theta^{(k)} - \delta \leq 2\theta_i \leq 2\theta^{(k)} + \delta$ mit $|y''_k(t(2\theta))| > \epsilon$. Tritt $L \leq -1$ ein, verkleinert man a systematisch im Betrag, bis $L > -1$ erfüllt ist. (Normalerweise wird ein $L \approx -0.8$ angestrebt.)

6.2. Verzeichnis der verwendeten Symbole

a	Parameter in den Formeln für $t(2\theta)$ und $\phi(\alpha_i, \delta_i(x))$, Konstante
a_3, a_4	Ausdrücke in a und δ in den Formeln für $t(2\theta)$
a_t, a_y	y- bzw. 2 θ -Anteil von a
A	Asymmetrieparameter der Standard-Linien- profilfunktion vor der Normierung
$A(2\theta), A_k=A(2\theta_k)$	Asymmetrieparameter der aufgelösten Linien
$A^0=A^0(2\theta),$	Asymmetrieparameter der überlappenden
$A^0(2\theta_k)$	Linien
c	Skalierungsfaktor, Konstante
$c_i = c_i(x)$	allgemeine geometrische Grösse (Abstand, Winkel, Koordinate)
$\bar{c}_i$	Erwartungswert von c_i
c_{im}	$\frac{1}{2} (c_{i_1} + c_{i_2})$
c_{i_1}, c_{i_2}	Schranken für c_i
C	symmetrische, positiv semidefinite, bzw. definite $(n \times n)$ -Matrix
$d_i(x)$	berechneter Abstand
$\bar{d}_i$	Abstandserwartungswert
$E(c_i)$	Erwartungswert von c_i
$f(x)$	gesamte, zu minimalisierende Funktion
$f'(x)$	Gradient von $f(x)$ (n -dimensionaler Kolonnenvektor)
$f''(x)$	Matrix der zweiten Ableitungen von $f(x)$ (symmetrische $(n \times n)$ -Matrix)
$f_0(x)$	Funktion ohne Restriktionen
f_0	Funktionswert vor der Ausführung des Shifts
f_w	gemeinsamer Faktor in der Gewichtsbe- rechnung der Beiträge zu $s_p(x)$
$f_{1,2}(s), f_{\alpha,2}(s),$	eindimensionale Approximation von
$f_{\alpha,n}(s)$	$f(x^{(k)} + J^{(k)} s^{(k)})$ bei der Shiftreduktion
F_k	Strukturfaktor des k -ten Reflexes

$g_i(x)$	Restriktion
$g_{\max}$	relativ zu $f'_0(x)$ am stärksten verletzte Restriktion
H	Halbwertsbreite des Standard-Linienprofils vor der Normierung
$H(2\theta), H_k=H(2\theta_k)$	Halbwertsbreite der aufgelösten Linien
$H^0=H^0(2\theta),$	Halbwertsbreite der überlappenden Linien
$H^0(2\theta_k)$	
$H_i^0, H_0^0(2\theta_{\max})$	Zwischenform in der Berechnung von $H^0(2\theta)$
$H^{(k)}$	Matrix der Variablen-Metrik-Verfahren (Richtungsmatrix) der k-ten Stufe (symmetrische, positiv definite $(n \times n)$ -Matrix)
I	integrierte Intensität des Standard-Linienprofils vor der Normierung, Menge der Indizes i der verletzten $g_i(x)$
I_k	integrierte Intensität der k-ten Linie
$J^{(k)}$	$(n \times n)$ -Matrix des Davidon-Algorithmus der k-ten Stufe
k_0	Gradient in der transformierten Form (n -dimensionaler Kolonnenvektor)
$\ell_{\max}$	transformiertes $g'_{\max}(x^{(k)})$ (n -dimensionaler Kolonnenvektor)
L_k	Lorentz-Polarisationsfaktor des k-ten Reflexes
m	Anzahl Abstände in der Summe S_D , totale Anzahl Residuenquadrante in $f(x)$
m_1	Anzahl geometrischer Grössen, für die Erwartungswerte vorliegen
m_2	Anzahl geometrischer Grössen mit vorgegebenen Schranken
m_k	Multiplizität des k-ten Reflexes
$\min(z_1, z_2)$	Minimum der Werte von z_1 und z_2
$\max_{i \in I} z_i$	Maximum der Werte der z_i , wobei die Indizes i zur Menge I gehören sollen
M	Zahl der Messwerte im Diffraktogramm

n	Anzahl Parameter, die in einem bestimmten Verfeinerungsschritt frei gegeben werden
N	Normal-Matrix der Gauss-Newton-Methode (symmetrische, positiv semidefinite bzw. definite $(n \times n)$ -Matrix)
N_{jk}	Element von N an der Stelle jk
P	Parameter in der Formel (2.7) für A_k
q	Reduktionsfaktor bei der Shiftreduktion
r	$\frac{\Delta 2\theta_k}{H_k}$ bzw. $\frac{\Delta 2\theta}{H}$, unabhängige Variable der Linienprofilfunktion
r_e	Ende des Bereichs, in welchem Werte des Standard-Linienprofils tabelliert werden
s	Schrittweite im Diffraktogramm, Betrag des transformierten Shifts im Davidon-Algorithmus
$s^{(k)}$	transformierter Shift der k -ten Stufe (n -dimensionaler Kolonnenvektor)
s_a	Länge von $s^{(k)}$ vor der Reduktion
$s_G(x)$	Kleinste-Quadrate-Summe der geometrischen Beobachtungen
$s_I = s_I(x)$	Kleinste-Quadrate-Summe der Profildaten
$s_p(x)$	Straf-Funktion der Restriktionen $g_i(x)$
$\tilde{s}_p(x)$	vorläufige Form von $s_p(x)$
$s_p^{(k)}$	projiziertes $s^{(k)}$
$t(2\theta)$	Funktion zur Beschreibung der Deformation von Typ 1
t_i^o	"beobachteter" 2θ -Wert
U, V, W	Parameter in der Formel für H_k
V	orthogonale $(n \times n)$ -Matrix, gebildet aus den orthonormierten Eigenvektoren von N
w	Gewicht in der Formulierung von a als gewichtetes Mittel von a_t und a_y
w_i	Gewichte der Residuenquadrate
$\tilde{w}_i$	vorläufige Gewichte der Residuenquadrate in $s_p(x)$

w_i^{prob}	geschätzte Gewichte zur Ausscheidung zu kleiner Summanden in $s_p(x)$
x	$[x_1, \dots, x_n]^T$ n-dimensionaler Kolonnenvektor der in einem Verfeinerungsschritt freigegebenen Parameter
x^*	Vektor x an der Stelle des Minimums
$x^{(k)}$	k-ter Näherungsvektor für x^*
$y(2\theta), y'(2\theta), y''(2\theta)$	Standard-Linienprofilfunktion vor der Normierung, erste und zweite Ableitung nach 2θ
$y_1(2\theta), y_k=y_k(2\theta)$	Startfunktion, k-te Form von $y(2\theta)$
$y_a(\Delta 2\theta), y_s(\Delta 2\theta)$	asymmetrischer, symmetrischer Teil der Linienprofilfunktion vor der Normierung
$y_k^{\text{ex}}(t(2\theta))$	Extrapolation von $y_k(t(2\theta))$ über die Bereichsgrenzen hinaus
$y_i^C=y_i^C(x)$	berechnete Zählrate bei $2\theta_i$
$y_i^O=y^O(2\theta_i)$	beobachtete Zählrate
$y_{\max}^O$	Maximalwert der $y^O(2\theta_i)$ (interpoliert)
$ y''_k _{\max}$	maximaler Absolutwert von $y''_k(2\theta)$
$\hat{y}(\Delta 2\theta_i)$	auf Maximalwert von $\phi_s(r)$ normiertes $y_s(\Delta 2\theta_i)$
$y^{(k-1)}, z^{(k-1)}$	n-dimensionale Kolonnenvektoren in der Formel (4.16) zur Revision von $H^{(k-1)}$
α	Winkel zwischen $\tilde{y}'_p(x)$ und $f'_0(x)$, Skalierung von $y_{k+1}(2\theta)$, skalarer Faktor, um den der Shift $s^{(k)}$ reduziert wurde
α_i	Winkel zwischen $(\delta_i^2(x))'$ und $f'_0(x)$
$\alpha^{(k)}$	skalarer Faktor in der Berechnung des Shifts $\Delta x^{(k)}$ der Variablen-Metrik-Methoden
δ	kleinste Schrittweite in der Folge der $y^O(2\theta_i)$ bei der Berechnung der Linienprofilfunktion
$\delta(x, c_{i1}, c_{i2}), \delta_i(x)$	Abkürzung für die Residuen in $s_p(x)$ und in der gesamten Funktion $f(x)$
$ \delta _{\max}$	Maximalwert der Beträge der Residuen $\delta_i(x)$ in $s_p(x)$

Δ_i	$\frac{1}{2} (c_{i1} - c_{i2})$
$\Delta f'(x^{(k)})$	Änderung des Gradienten an der Stelle $x^{(k)}$ (n-dimensionaler Kolonnenvektor)
$\Delta x, \Delta x^{(k)}$	Shiftvektor, dieser an der Stelle $x^{(k)}$ (n-dimensionaler Kolonnenvektor)
Δx_p	projizierter Shiftvektor
$\Delta 2\theta$	$2\theta - 2\theta_{\max}$
$\Delta 2\theta_i$	$2\theta_i - 2\theta_{\max}$
$\Delta 2\theta_k$	$2\theta - 2\theta_k$
$\Delta 2\theta_{ik}$	$2\theta_i - 2\theta_k$
$\varepsilon, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$	kleine positive Zahlen
$2\theta, 2\theta_i, \theta_k$	Beugungswinkel, halber Wert davon
$2\theta^{(k)}$	Stellen, an welchen die punktweise Verformung von $y(2\theta)$ erfolgt
$2\theta_{\max}$	Stelle des Maximums von $y(2\theta)$
$2\theta_a, 2\theta_b$	Wendestellen von $y(2\theta)$
$2\theta_c, 2\theta_d$	Grenzen des Definitionsbereichs von $y(2\theta)$
$\mathcal{V}$	Translation von $y_k(2\theta)$ längs 2θ
$\kappa(A)$	Konditionszahl der Matrix A
κ	Betrag der Ableitung für $s=0$ bei der eindimensionalen quadratischen Approximation (4.31) des Shiftreduktionsverfahrens
Λ	(n x n)-Diagonalmatrix der Eigenwerte N
ξ	$2\theta - 2\theta^{(k)} + \delta$ für $2\theta^{(k)} > 2\theta_{\max}$ $2\theta - 2\theta^{(k)} - \delta$ für $2\theta^{(k)} < 2\theta_{\max}$
$\sigma_i = \sigma(c_i)$	Standardabweichung von c_i
$\Phi = \Phi(\Delta 2\theta_{ik}, 2\theta_k),$	Standard-Linienprofilfunktion
$\Phi(\Delta 2\theta, 2\theta_{\max})$	
$\Phi_a = \Phi_a(r), \Phi'_a(r)$	asymmetrischer Teil der Linienprofilfunktion Φ , erste Ableitung nach r
$\omega_i, \omega_i^{(k)}$	Korrekturglieder in $s_p(x)$, deren Wert bei $x^{(k)}$
∂	Symbol der partiellen Differentiation
A^T, v^T	Transponieren der Matrix A, des Vektors v

7. ZUSAMMENFASSUNG

In jüngster Zeit findet die auf Neutronen-Pulverdaten bereits mit Erfolg angewandte Profile-Fitting-Methode nach Rietveld in steigendem Masse auch in der Röntgen-Pulverdiffraktometrie Verwendung. Bis jetzt stand jedoch noch kein Programm zur Verfügung, das den spezifischen Problemen der Röntgendaten als auch jenen, die sich allgemein bei der Verfeinerung komplexer Strukturen ergeben, gerecht wird. So war bis jetzt keine einfache Funktion bekannt, welche das Profil einer Röntgenlinie befriedigend beschreibt. Ferner konnte mit den bisherigen Verfeinerungsprogrammen den Konvergenzproblemen, die sich hauptsächlich wegen der relativ geringen Informationsausbeute aus Pulverdiffraktogrammen ergeben, nur schwer begegnet werden. Beim Aufbau eines Programmsystems zur Strukturverfeinerung mit Pulverdaten nach der Rietveldschen Profile-Fitting-Methode wurden deshalb folgende Aufgaben bearbeitet:

Es wurde ein Verfahren entwickelt, das aus den Daten einer ausgewählten isolierten Linie im Pulverdiffraktogramm eine numerische Standard-Linienprofilfunktion berechnet. Diese Funktion, welche zweifach differenzierbar ist, hat keinem vorgeschriebenem analytischen Ausdruck zu genügen. Sie ist daher sehr flexibel und für die verschiedensten Profilformen geeignet. Die in einer Tabelle gespeicherte Funktion kann in jedem Profilverfeinerungsprogramm verwendet werden, um die Zählraten des Diffraktogramms als Summe der Einzelbeiträge der überlappenden Linien auszudrücken. Ferner können die Parameter Halbwertsbreite und Asymmetrie in ihrem prinzipiellen Verlauf ebenfalls in numerischer Form direkt aus dem Diffraktogramm gewonnen werden.¹

Zur Ergänzung der im Diffraktogramm enthaltenen Information wurde noch die Verwendung von Information geometrischer Art ermöglicht. Dies sind vor allem Erwartungswerte und Schranken von Koordinaten, Abständen und Winkeln, die in der

Form von zusätzlichen "Beobachtungen" und Nebenbedingungen in die Verfeinerung einbezogen werden können. Damit können einmal gute Startkoordinaten erzeugt werden, sie dienen aber hauptsächlich zur Ergänzung der röntgenographischen Daten und zur Stabilisierung des Rechenablaufes.

Um dem besonders beim Verfeinern von Pulverdaten häufigen Auftreten von hohen Korrelationen und schlecht definierten Minima besser begegnen zu können, wurde die Möglichkeit geschaffen, neben dem Gauss-Newton-Verfahren zur Minimalisierung der Kleinste-Quadrate-Summe auch den 1975 von Davidon publizierten Variable-Metrik-Algorithmus zu verwenden. Diese Art von Verfahren benötigen keine Inversion. Man arbeitet mit einer Matrix, welche in jedem Iterationszyklus mittels der Änderungen in den Parametern und im Gradienten revidiert wird. Die Matrix ist symmetrisch und positiv definit (im vorliegenden Fall das Produkt mit ihrer Transponierten) und sie strebt gegen die Inverse der Matrix der zweiten Ableitungen am Punkte des Minimums. Um der speziellen Situation der Profilverfeinerung richtig genüge zu tun, wurde das Verfahren unter anderem durch eine besonders geeignete Startmatrix und eine Methode zur schnellen Reduktion des Shiftvektors ergänzt.

Die einzelnen Methoden haben sich sowohl in Vorversuchen als auch in ihrer Anwendung im gesamten Programmsystem bewährt.

SUMMARY

Recently, the whole-pattern structure refinement method by Rietveld which has been used successfully for neutron powder data has been applied increasingly in X-ray powder diffractometry. To date however, no program capable of handling the specific problems associated with X-ray data as well as those which arise in the refinement of complex structures has been available. No simple function describes the line profile in an X-ray powder pattern satisfactorily. Moreover, problems of convergence, caused mainly by the relatively small amount of information that can be extracted from a powder diffractogram, have been dealt with by existing refinement programs only with difficulty. Consequently, the following topics have been investigated in the development of a program system for the structure refinement of powder data by the Rietveld method:

A procedure has been developed for the calculation of a numerical standard line profile function. This function, which is twice differentiable, is not based on an analytical expression. Thus it is extremely flexible and can describe very different line shapes. It is stored in tabular form and can be used in any whole-pattern fitting program for the separation of counting rates into contributions from individual overlapping lines. The half width and asymmetry parameters are also obtained directly from the pattern in numerical form.

The information inherent in the diffractogram can be enhanced by information of a geometrical nature. These are mainly expectation values and bounds of co-ordinates, distances and angles which can be included in the refinement procedure as additional "observations" and restrictions. Although this extra information allows good starting co-ordinates to be generated, its main purpose is to supplement the X-ray data and to stabilize the computation procedure.

In the refinement of powder data high correlations and ill-defined minima are often encountered. To deal with that more successfully the variable-metric algorithm published by Davidon 1975 has been included as an alternative to the Gauss-Newton procedure for the minimization of the least-squares sum. In this, as in other variable-metric algorithms no inversion is necessary. The matrix used is updated in every iteration cycle by the changes in the parameters and in the gradient. Generally this matrix is symmetric and positive definite (in the Davidon algorithm the product by its transpose is) and it converges towards the inverse of the matrix of second derivatives at the minimum. To deal with the special case of profile refinement adequately, the algorithm has been supplemented by a specially suited starting matrix and a method for the fast reduction of shift vector.

These methods have been proved to be successful in preliminary tests as well as in the application in the complete program system.

8. LITERATURVERZEICHNIS

- CH. BAERLOCHER & R.M. BARRER (1974), The Crystal Structure of Synthetic Zeolite F. Z.Kristallogr. 140, 10-26.
- CH. BAERLOCHER & H. MOECK (1975), PAD-1, a Computer Controlled X-Ray Powder Diffractometer. Acta Cryst. A31, S237.
- CH. BAERLOCHER, A. HEPP & W.M. MEIER (1977), DLS-76: a Program for the Simulation of Crystal Structures by Geometric Refinement. Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH, Zürich.
- CH. BAERLOCHER & A. HEPP (1980), A New Pattern Fitting Structure Refinement Program for X-Ray Powder Data. NBS Special Publ. 567, 165.
- W.R. BUSING & H.A. LEVY (1962), A Procedure for Inverting Large Symmetric Matrices. Comm.ACM, 5, 445-446.
- W.R. BUSING, K.O. MARTIN & H.A. LEVY (1967), ORFLS - A Crystallographic Least-Squares Program. Oak Ridge National Lab., Oak Ridge, Tennessee.
- C. CAGLIOTI, A. PAOLETTI & F.P. RICCI (1958), Choice of Collimators for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction. Nucl.Instrum. & Methods 3, 223-228.
- A.K. CHEETHAM & J.C. TAYLOR (1977), Profile Analysis of Powder Neutron Diffraction Data: Its Scope, Limitations, and Applications in Solid State Chemistry. J.Solid State Chem. 21, 253-275.
- W.C. DAVIDON (1975), Optimally Conditioned Optimization Algorithms without Line Searches. Math.Programming 9, 1-30.
- D. DAVIES (1968), The Use of Davidon's Method in Nonlinear Programming. ICI Ltd.Rept. MSDH/68/110, Doc.N69-33235. CFSTI, Springfield, Va.
- R. DELHEZ & E.J. MITTEMEIJER (1975), An Improved α_2 Elimination. J.Appl.Cryst. 8, 609-611.

- M.J. DEMPSEY & O. TAYLOR (1980), Distance Least Squares Modelling of the Cubic Sodalite Structure and the Thermal Expansion of $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{I}_2$. Phys.Chem. Minerals 6, 197-208.
- M.J. DEMPSEY & R.G.J. STRENS (1976), Modelling Crystal Structures. In "Physics and Chemistry of Minerals and Rocks" (R.G.J. STRENS, Ed.). Wiley, New York, 443-458.
- R. FLETCHER & M.J.D. POWELL (1963), A Rapidly Convergent Descent Method for Minimization. Comput.J. 6, 163-168.
- R. FLETCHER (1975), An Ideal Penalty Function for Constrained Optimization. J.Inst.Math.Appl. 15, 319-342.
- E. GALLI (1976), Crystal Structure Refinement of Edingtonite. Acta Cryst. B32, 1623-1627.
- R. GRAMLICH (1981), Strukturparameter in Zeolithen der Mordenitfamilie. Diss. ETH Nr. 6760, Zürich.
- M. GRONER (1979), Synthese, Kristallstruktur und topotaktische Umwandlung des Zeolithtyps EAB. Diss. ETH Nr. 6368, Zürich.
- B. GUIGAS (1975), Verfeinerung von Kristallstrukturen mit dem Distance Least Squares-Verfahren: Behandlung von Konvergenzfragen und kristallographische Anwendungen. Diss. Universität Karlsruhe.
- A. HEPP & CH. BAERLOCHER (1982), Evaluation of an Experimental Peak Profile Function for X-Ray Powder Patterns. J.Appl.Cryst., zur Veröffentlichung eingereicht.
- R.J. HILL & G.V. GIBBS (1979), Variation in $d(\text{T-O})$, $d(\text{T...T})$ and $\angle \text{TOT}$ in Silica and Silicate Minerals, Phosphates and Aluminates. Acta Cryst. B35, 25-30.
- D.M. HIMMELBLAU (1972), Applied Nonlinear Programming. McGraw-Hill, New York.
- H.Y. HUANG (1970), Unified Approach to Quadratically Convergent Algorithms for Function Minimization. J.Optim.Theory Appl. 5, 405-423.
- T.C. HUANG & W. PARRISH (1975), Accurate and Rapid Reduction of Experimental X-Ray Data. Appl.Phys.Lett. 27, 123-125.

- E.B. KELLER (1981), Kristallstrukturelle Untersuchung der stabilisierenden Wirkung von Kalium im synthetischen Zeolith EAB mit Röntgen-Pulverdaten. Diplomarbeit, ETH Zürich.
- H.P. KLUG & L.E. ALEXANDER (1974), X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. Wiley, New York, 290-297.
- J.I. LANGFORD (1978), A Rapid Method for Analysing the Breadths of Diffraction and Spectral Lines using the Voight Function. J.Appl.Cryst. 11, 10-14.
- A.C. LARSON (1980), The Method of Least Squares in Crystallography. In "Computing in Crystallography" (R. DIAMOND, S. RAMASESHAN & K. VENKATESAN, Ed.) Indian Academy of Sciences, Bangalore, 11.01-11.08.
- C.L. LAWSON & R.J. HANSON (1974), Solving Least Squares Problems. Prentice-Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey.
- P.E. MACKIE & R.A. YOUNG (1975), Profile-Fitting-Structure-Refinement Applied with X-Ray Powder Data. Acta Cryst. A31, S198.
- G. MALMROS & J.O. THOMAS (1977), Least-Squares Structure Refinement Based on Profile Analysis of Powder Film Intensity Data Measured on an Automatic Microdensitometer. J.Appl.Cryst. 10, 7-11.
- W.M. MEIER & M. GRONER (1981), Zeolite Structure Type EAB: Crystal Structure and Mechanism for the Topotactic Transformation of the Na,TMA-Form. J.Solid State Chem. 37, 204-218.
- W.M. MEIER, R. MEIER & V. GRAMLICH (1978), Mordenite: Interpretation of a Superposed Structure. Z.Kristallogr. 147, 329.
- W.M. MEIER & H. VILLIGER (1969), Die Methode der Abstandsverfeinerung zur Bestimmung der Atomkoordinaten idealisierter Gerüststrukturen. Z.Kristallogr. 129, 411-423.
- W.J. MORTIER & M.L. COSTENOBLE (1973), The Separation of Overlapping Peaks in X-Ray Powder Patterns with the Use of an Experimental Profile. J.Appl.Cryst. 6, 488-490.

- P.L. ORIOLI & A. VACCA (1973), The Effect of the Second Derivatives of $|F_c|$ in the Least-Squares Refinement of Crystal Structures. *Acta Cryst.* A29, 89.
- M.J.D. POWELL (1969), A Method for Nonlinear Constraints in Minimization Problems. In "Optimization" (R. FLETCHER, Ed.). Academic Press, London, 283-298.
- H.M. RIETVELD (1967), Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Cryst.* 22, 151-152.
- H.M. RIETVELD (1969), A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J.Appl.Cryst.* 2, 65-71.
- J.S. ROLLET (1970), Least Squares Procedures in Crystal Structure Analysis. In "Crystallographic Computing" (F.R. AHMED, S.R. HALL & C.P. HUBER, Ed.) Munksgaard, Copenhagen, 176-181.
- M. SAKATA & M.J. COOPER (1979), An Analysis of the Rietveld Profile Refinement Method. *J.Appl.Cryst.* 12, 554-563.
- R.W.H. SARGENT (1980), A Review of Optimization for Non-linear Problems. In "Computer Applications to Chemical Engineering". ACS Symp.Ser. 124, 37-52.
- C. SCHERINGER (1965), Strukturverfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit den freien Parametern von Molekülen und mit Nebenbedingungen. *Acta Cryst.* 19, 513-524.
- H.R. SCHWARZ, H. RUTISHAUSER & E. STIEFEL (1972), Numerik symmetrischer Matrizen. B.G. Teubner, Stuttgart, 93-102, 115, 125.
- D.K. SMITH (1968), Computer Simulation of X-Ray Diffractometer Traces. Norelco Rep. 15, 57-65.
- J.V. SMITH & S.W. BAILEY (1963), Second Review of Al-O and Si-O Tetrahedral Distances. *Acta Cryst.* 16, 801-811.
- H. SPAETH (1978), Spline-Algorithmen zur Konstruktion glatter Kurven und Flächen. Oldenburg, München, 103.
- E. SPEDICATO (1978), On a Conjecture of Dixon and Other Topics in Variable Metric Methods. *Math.Programming* 15, 123-129.

- J.M. STEWART, F.A. KUNDELL & J.C. BALWIN (1970), The X-RAY System of Crystallographic Programms. University of Maryland.
- P. SUORTI, M. AHTEE & L. UNONIUS (1979), Voigt Function Fit of X-Ray and Neutron Powder Diffraction Profiles. J.Appl.Cryst. 12, 365-369.
- W.H. TAYLOR & R. JACKSON (1933), The Structure of Edingtonite. Z.Kristallogr. 86, 53-64.
- W. THOENI (1972), A Fortran Computer Program for the Parametrization of a Measured Profile by Method of Least Squares. Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH, Zürich.
- W. THOENI (1973), Methodische Aspekte der Strukturanalyse mittels Pulverdaten. Diss. ETH Nr. 5038, Zürich.
- J. WASER (1963), Least Squares Refinement with Subsidiary Conditions. Acta Cryst. 16, 1091-1094.
- D.B. WILES & R.A. YOUNG (1981), A New Computer Program for Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Patterns. J.Appl.Cryst. 14, 149-151.
- R.A. YOUNG (1980), Structural Analysis from X-Ray Powder Diffraction Patterns with the Rietveld Method. NBS Special Publ. 567, 143-163.

L E B E N S L A U F

Am 22. Oktober 1939 wurde ich, Alfred Hepp, als Bürger der Schaffhauser Gemeinden Gächlingen und Siblingen in Siblingen geboren. Anschliessend an die Primar- und Sekundarschule in Schleithelm erlernte ich in diesem Dorf den Beruf eines Elektromonteurs. Für etwa 2 Jahre war ich auf dem Gebiet der elektronischen Messtechnik und Materialprüfung tätig. Von 1962 bis 1965 besuchte ich das Technikum Winterthur und schloss dort mit dem Diplom eines Ingenieur-Technikers HTL, Richtung Schwachstrom, ab. Anschliessend arbeitete ich als Techniker an Messverfahren für die Textilindustrie. Zuerst nebenberuflich, im letzten Jahr dann ausschliesslich, bereitete ich mich von 1967 an bei der Akademikergemeinschaft auf die reduzierte ETH-Aufnahmeprüfung vor. Im Herbst 1970 begann ich mit dem Studium an der Abteilung für Naturwissenschaften der ETH und bestand dort das 1. Vordiplom der chemisch-physikalisch-kristallographischen Teilrichtung. Nach 3 Semestern wechselte ich zur Abteilung für Mathematik und Physik über, wo ich die beiden Vordiplomprüfungen und im Herbst 1975 die Schlussdiplomprüfung in Mathematik bestand. Die Wahlfächer waren Höhere Algebra, Höhere Geometrie und Höhere Analysis. Meine Diplomarbeit führte ich bei Prof.Dr.G.Mislin über das Thema "Knotengruppen" aus dem Gebiet der Algebraischen Topologie aus. Von Ende 1975 an war ich als Assistent am Institut für Kristallographie und Petrographie unter Prof.Dr.W.M.Meier tätig, wo ich im Frühling 1978 mit der vorliegenden Arbeit begann.

Ich habe die Vorlesungen und Praktiken folgender Herren Dozenten besucht:

U. Ammann, W. Baltensberger, A. Bauder, G. Benz, W.F. Berg, Ch. Blatter, K. Chandrasekharan, C. Constantinescu, M. Dobler, B. Eckmann, A. Eschenmoser, M. Fehlmann, W. Gander, G. Geier, K. Girgis, V. Gramlich, M. Gutknecht,

F. Heinrich, P. Henrici, K. Hepp, A. Huber, P.J. Huber,
R. Jost, H. Kern, B. Kleiner, H. Lächli, P. Lächli,
F. Laves, A. Linder, K. Meier, W.M. Meier, K. Meyer,
G. Mislin, A. Niggli, W. Petter, A. Pfluger, H.v. Philipsborn,
H. Primas, F. Ruch, R. Schild, R. Schmid, W. Schneider,
D. Schwarzenbach, G. Schwarzenbach, E. Specker, U. Stambach,
H. Ulrich, K. Voss, B.L. van der Waerden, F. Weinberg,
C.A. Zehnder.

